

Über die lasererregte Resonanzfluoreszenz
des Jod- und Bromdampfes

Everhard Menke

1973

Über die lasererregte Resonanzfluoreszenz
des Jod- und Bromdampfes

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von
Everhard Menke
aus Berlin



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Moser
2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 7. 1973

1.	EINLEITUNG	1
2.	EINFÜHRUNG IN DIE THEORIE DER RESONANZ- FLUORESCENZ ZWEIATOMIGER MOLEKÜLE	2
2.1.	Vorbemerkungen	2
2.2.	Energieterme	3
2.3.	Energieübergänge	7
2.4.	Zustandekommen der Resonanzfluoreszenz	11
2.5.	Fluoreszenzlöschung und Energieüber- tragung durch Stöße	14
2.6.	Intensitätsberechnung	18
2.6.1.	Das Franck-Condon-Prinzip	18
2.6.2.	Die Methode von HUTCHISSON-BROWN	22
2.6.3.	Die Methode von ZARE	26
2.7.	Der Unterschied zwischen Ramaneffekt und Resonanzfluoreszenz	29
3.	EXPERIMENTELLES	32
3.1.	Handhabung der Substanzen	32
3.2.	Meßanordnungen	35
3.2.1.	Das Laser-Raman-Spektrometer der Fa. Coderg	35
3.2.2.	Der Meßplatz mit dem Jarrell-Ash- Doppelmonochromator	36
3.2.3.	Die Meßanordnung mit dem quasikontinu- ierlichen Rubinlaser	37
3.2.4.	Das Fabry-Pérot-Interferometer (FPI)	40
4.	RECHENMETHODEN	44
4.1.	Die Computersimulation von RF-Spektren	44
4.1.1.	Wesen und Vorteile der Computersimulation	44
4.1.2.	Das Rechenprogramm SIMUL	45
4.1.3.	Spezielle Probleme bei der Simulation von RF-Spektren	48
4.2.	Die Berechnung der Franck-Condon-Faktoren	50
4.2.1.	Das Rechenprogramm HUTCHI	50
4.2.2.	Die Programme von ZARE	51

5.	VERGLEICH DER ERGEBNISSE VON THEORIE UND EXPERIMENT FÜR DIE LASERERREGTE RF DES JODMOLEKÜLS	52
5.1.	Erregung mit dem He-Ne-Laser (6328 Å)	52
5.2.	Erregung mit dem Rubinlaser (6943 Å)	59
5.3.	Erregung mit dem Argon-Ionen-Laser (5145 Å)	64
5.4.	Erregung mit dem Argon-Ionen-Laser (5017 Å)	70
5.5.	Erregung mit dem Kryptonlaser (5682 Å)	74
6.	MESSUNGEN UND RECHNUNGEN AM BROMMOLEKÜL	78
6.1.	Messungen bei Erregung mit dem quasi-kontinuierlichen Rubinlaser	78
6.2.	Erklärung der gleichzeitig mit der RF gemessenen Ramanbanden	82
6.3.	Berechnung der FC-Übergangswahrscheinlichkeiten mit den Programmen von ZARE	85
6.4.	Simulation der mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser gemessenen RF-Spektren	88
7.	ANHANG	
	1. Programm SIMUL	91
	2. Prozedur HUTCHI	98
	3. Programm LIES	100
	4. Kommandos	101
	5. Programm RKR	102
	6. Programm SCHR	119
	7. Programm BANURS	135
8.	ZUSAMMENFASSUNG	137
9.	LITERATUR	140

1. Einleitung

Die Resonanzfluoreszenz wurde im Jahre 1906 von R.W. WOOD /76/ entdeckt. Schon vorher hatte man die linienreichen Bandenspektren eines zweiatomigen Moleküls beobachtet, die entstehen, wenn man einen fokussierten Sonnenstrahl in eine mit Natriumdampf gefüllte Küvette einfallen läßt /75/. Verstanden und entwirrt werden konnten diese Bandenspektren allerdings erst, als es mit der Entdeckung der Resonanzfluoreszenz gelang, einzelne Liniengruppen durch monochromatische Anregung aus dem Gesamtspektrum auszusondern und deren Gesetzmäßigkeiten zu studieren. So haben die Untersuchungen der Resonanzfluoreszenz in den Anfängen der neueren Molekülphysik einen großen Einfluß auf die Entwicklung der Vorstellungen vom Molekülbau und auch der Quantenmechanik gehabt /21, 41, 50, 71/. Es wurde z.B. die grundsätzliche Richtigkeit des Franck-Condon-Prinzips durch Vergleich der berechneten und gemessenen Intensitäten der Linien einer Resonanzfluoreszenzserie erwiesen /9/. Seitdem hat man immer wieder Resonanzfluoreszenzmessungen an verschiedenen Molekülen durchgeführt, meistens mit dem Ziel, neue oder bessere Molekülkonstanten zu gewinnen /40, 45, 51, 74/.

In letzter Zeit hat das Interesse an der Resonanzfluoreszenz wieder stark zugenommen /16, 17, 25, 27, 36, 37, 46, 53, 60, 61, 65, 68, 73/. Dies hängt damit zusammen, daß mit der Einführung der Laser eine stets wachsende Zahl von lichtstarken monochromatischen Erregerlinien mit idealer Strahlgeometrie zur Verfügung steht, die sich hervorragend zur Anregung intensiver Resonanzfluoreszenzspektren eignen. Die große Intensität der lasererregten Spektren erleichtert auch die Durchführung interferometrischer Studien /16, 24, 52/.

Ein anderer Grund für das gesteigerte Interesse an Resonanzfluoreszenz-Untersuchungen ist die Tatsache, daß inzwischen recht verfeinerte Methoden zur Berechnung der Intensitäten der Linien in Bandenspektren ausgearbeitet wurden /82/, die genauerer experimenteller Nachprüfungen bedürfen. Auch in der vorliegenden Arbeit wurden diese Rechenmethoden zur Bestimmung der Intensitäten herangezogen und mit einem älteren Verfahren /29, 30/ verglichen.

Das Ziel aller Bemühungen auf dem Gebiet der Resonanzfluoreszenz-Forschung ist es, für jede beliebige Laserlinie das zu erwartende Spektrum schon im voraus berechnen zu können. Der Weg zu diesem Ziel ist eine genaue Erforschung der Energieniveaus der Moleküle.

Hierzu einen Beitrag zu leisten, versucht die vorliegende Arbeit. Es werden Methoden und Rechenprogramme vorgestellt, die es gestatten, aus den Molekülkonstanten und der Lage der erregenden Laserlinie das Resonanzfluoreszenz-Spektrum auszurechnen und mit einem an den Rechner angeschlossenen Zeichengerät zu simulieren. Es wird gezeigt, wie man auch bei unzureichender Genauigkeit der Molekülkonstanten zu sicheren Zuordnungen der angeregten Niveaus kommen kann. Außerdem werden die Ergebnisse von Messungen der lasererregten Resonanzfluoreszenz am Jod- und Bromdampf beschrieben, die auch als Anwendungsbeispiele für das Simulationsprogramm herangezogen werden.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befaßt sich mit dem Resonanzramaneffekt, der bei Erregung mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser gleichzeitig mit der Resonanzfluoreszenz am Bromdampf beobachtet wurde /33, 34/.

Zum Verständnis des Folgenden sei zunächst ein kurzer Abriss der Theorie der Resonanzfluoreszenz vorangestellt.

2. Einführung in die Theorie der Resonanzfluoreszenz zweiatomiger Moleküle

2.1. Vorbemerkungen

So linienreich und verworren das Bandenspektrum eines einfachen zweiatomigen Moleküls bei guter Auflösung auch erscheinen mag, die zugehörige Theorie gehört zu den bestuntersuchten Kapiteln der Physik /18, 26/. Die Kompliziertheit der Bandenspektren kommt dadurch zustande, daß ein Molekül neben der Elektronenenergie auch Schwingungs- und Rotationsenergiequanten aufnehmen und abgeben kann, die sich in mannigfacher Weise der Energie des einfachen Elektronenüberganges überlagern (Fig. 1).

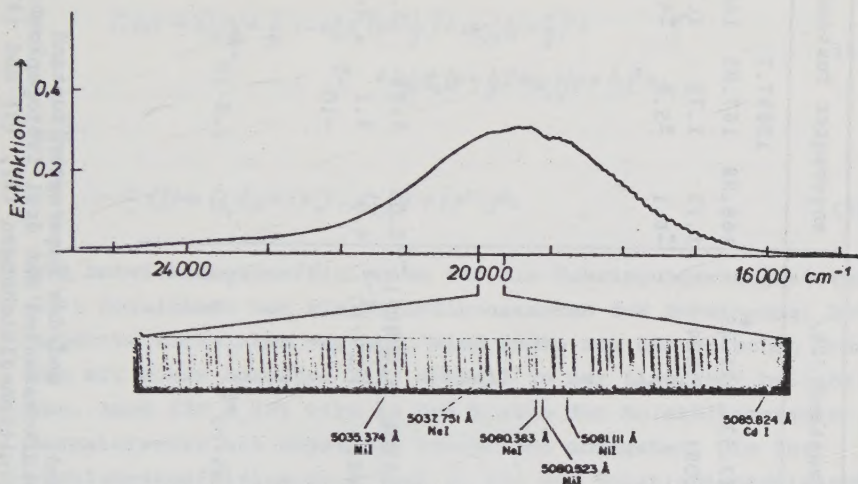


Fig. 1: Absorptionsspektrum des I_2 -Dampfes, oben das Übersichtsspektrum, aufgenommen mit dem Spektralphotometer SP 800 der Fa. Leitz-Unicam, darunter ein Ausschnitt des Spektrums in der Nähe der Dissoziationsgrenze bei 20139.2 cm^{-1} (aus /65/)

Die einzelnen Linien des Bandenspektrums entstehen dadurch, daß ein Quantensprung zwischen zwei diskreten Energieniveaus erfolgt, wobei die Energiedifferenz als Lichtquant emittiert wird. Deshalb sei zunächst die Abhängigkeit der Energieniveaus von der Quantenzahl der Rotation und der Schwingung betrachtet.

2.2. Energieniveaus

Die Gesamtenergie E des Moleküls setzt sich aus drei Anteilen zusammen, aus der Elektronenenergie T_e , der Schwingungsenergie G und der Rotationsenergie F (alles in cm^{-1})

$$E = T_e + G(v) + F_v(J). \quad (1)$$

Bezeichnung		I_2		$^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$	$^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$	$^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}$
im Programm	im Text	Grundzustand /39/	angeregter Zustand /65/	Grundzustand /28/	angeregter Zustand /28/	
TE	Te		15769.48		15897.7	
OE	w_e	214.5481	125.531	325.37 323.33 321.29 [*]	168.88 167.85 166.83	
-OX	$w_e x_e$	0.616259	0.73389	1.098 1.081 1.064	1.75 1.73 1.71	
OK	$w_e y_e$	$7.507 \cdot 10^{-5}$	*-0.004133		5.9	$5.7 \cdot 10^{-3}$
OZ	$w_e z_e$	$-1.263643 \cdot 10^{-4}$	$1.195 \cdot 10^{-6}$			
OT	$w_e t_e$	$6.198129 \cdot 10^{-6}$	$2.208 \cdot 10^{-7}$			
K6		$-2.0255975 \cdot 10^{-7}$				
K7		$3.9662824 \cdot 10^{-9}$				
K8		$-4.6346554 \cdot 10^{-11}$				
K9		$2.9330755 \cdot 10^{-13}$				
K10		$-7.61000 \cdot 10^{-16}$				
BE	Be	$3.7395 \cdot 10^{-2}$	0.028873	8.2114 8.1101 $8.0088 \cdot 10^{-2}$	5.85	$5.76 \cdot 10^{-2}$
-AL	α_e	$1.2435 \cdot 10^{-4}$	0.0001345	3.20 3.21 $3.19 \cdot 10^{-5}$	4.3	$3.8 \cdot 10^{-4}$
GM	γ_e	$4.498 \cdot 10^{-7}$	$-1.148 \cdot 10^{-6}$			-10^{-5}
DL	δ_e	$-1.482 \cdot 10^{-8}$	$-2.08 \cdot 10^{-7}$			
FI	φ_e	$-3.64 \cdot 10^{-11}$				
-DE	De	$-4.54 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-9}$	2.05 $\cdot 10^{-8}$		$2.8 \cdot 10^{-8}$
-BT	β_e	$-1.7 \cdot 10^{-11}$	$3.9 \cdot 10^{-10}$			
-K11		$-7.0 \cdot 10^{-12}$				

Tab. 1: Molekülkonstanten (in cm^{-1}) für den Grundzustand und den angeregten Zustand des I_2 - und Br_2 -Moleküls. Für das Brom wurden die Molekülkonstanten der drei Isotopenkombinationen angegeben. Für $w_e x_e$, α_e und γ_e wird in den Definitionsgleichungen (2), (3) und (4) das negative Vorzeichen vorausgesetzt.

* bedeutet: Druckfehler (Vorzeichen) in Originalarbeit.

Es ist üblich, die Schwingungs- und die Rotationsenergie eines zweiatomigen Moleküls nach den zugehörigen Quantenzahlen v und J in der folgenden Weise zu entwickeln:

$$G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \omega_e z_e(v + \frac{1}{2})^4 + \omega_e t_e(v + \frac{1}{2})^5 + \dots \quad (2)$$

und

$$F_v(J) = B_v(J+1) \cdot J - D_v(J+1)^2 \cdot J^2 + \dots \quad (3)$$

Die Entwicklungskoeffizienten für die Schwingungsenergieterme $G(v)$ bezeichnet man als Molekülkonstanten der Schwingung. Das negative Vorzeichen vor $\omega_e x_e$ wird heute aus historischen Gründen mit einer Ausnahme /53/ überall in der Literatur beibehalten. Auch für $D_v(J)$ wird in den Listen der Molekülkonstanten normalerweise ein negatives Vorzeichen angegeben. Die Entwicklungskoeffizienten B_v und D_v für die Rotationsenergieterme $F(v, J)$ werden als Rotationskonstanten bezeichnet. Sie hängen noch von der Schwingungsquantenzahl v ab. Durch diese Abhängigkeit wird die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation berücksichtigt, die ihre Ursache darin hat, daß das Molekül kein harmonischer Oszillator und kein starrer Rotator ist. Man entwickelt also auch B_v und D_v nach $(v + \frac{1}{2})$:

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 + \delta_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots \quad (4)$$

und

$$D_v = D_e + \beta_e(v + \frac{1}{2}) + \dots \quad (5)$$

Die Entwicklungskoeffizienten α_e , γ_e , δ_e und β_e sind die Molekülkonstanten für die Rotation. Für das negative Vorzeichen von α_e gilt das oben für $\omega_e x_e$ Gesagte. Tab. 1 gibt die Molekülkonstanten für I_2 und Br_2 wieder. Für den Grundzustand des I_2 -Moleküls hat LE ROY /38/ die Entwicklung in Gl. (2) bis $(v'' + \frac{1}{2})^{10}$ durchgeführt. Die Entwicklungskoeffizienten sind in Tab. 1 mit K6 bis K10 bezeichnet. Auch für Gl. (5) wird ein zusätzlicher Entwicklungskoeffizient (K11) angegeben.

Es ist üblich, die Größen (Molekülkonstanten, Quantenzahlen, Wellenfunktionen), die sich auf den Elektronengrundzustand beziehen, mit zwei Strichen (z.B. v'') zu bezeichnen, und die des angeregten Elektronenzustandes mit einem Strich (z.B. v' , J').

Im angeregten Elektronenzustand ändern sich sowohl der Gleichgewichtsabstand r_e der Atome (s. Fig. 2), als auch die Bindungsverhältnisse, so daß im allgemeinen sämtliche Molekülkonstanten für den angeregten Zustand von denen für den Grundzustand verschieden sind (s. Tab. 1).

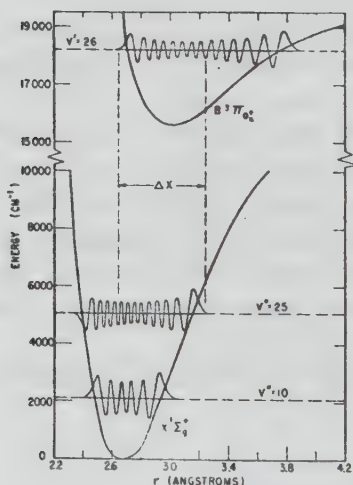


Fig. 2: Potentialkurven und Beispiele von Wellenfunktionen für das Jodmolekül, berechnet mit dem Programm von ZARE (aus /82/)

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse sei Fig. 3 betrachtet. Sie zeigt Schwingungsniveaus zu verschiedenen Quantenzahlen v , die ihrerseits wieder in Rotationsniveaus zu verschiedenen Quantenzahlen J aufspalten.



Fig. 3: Schwingungs- und Rotationsniveaus eines zweiatomigen Moleküls (schematisch nach /26/)

2.3. Energieübergänge

Die Linien eines Bandenspektrums entstehen, wie schon gesagt, durch Quantenübergänge zwischen zwei Energietermen. In unserem Zusammenhang interessieren nur Übergänge, die mit einer Änderung des Elektronenzustandes verbunden sind. Diese sind für die Entstehung der Bandenspektren, die im sichtbaren und im nahen UV-Bereich liegen, verantwortlich.

Bei einem Emissionsübergang von dem Zustand mit den Quantenzahlen v' und J' zu dem Zustand mit den Quantenzahlen v'' und J'' gilt nach Gl. (1) für die emittierte Lichtfrequenz:

$$\nu_{\nu'}^{\nu''} = T_e + [G(\nu') - G(\nu'')] + [F_{\nu'}(J') - F_{\nu''}(J'')] \quad (6)$$

Der erste Term T_e ist die Differenz der Elektronenenergie von angeregtem und Grundzustand, der zweite die Schwingungsenergiedifferenz und der dritte die Rotationsenergiedifferenz.

Ob ein Übergang stattfinden kann oder ob er verboten ist wird durch die Auswahlregeln bestimmt. Für die Schwingungsübergänge gibt es wegen der Anharmonizität der Potentiale keine einschränkende Auswahlregel. Es sind Übergänge zwischen allen Schwingungsniveaus der beiden Elektronenzustände erlaubt. Für die Rotationsquantenzahl sind im Falle der Halogenmoleküle nur Übergänge mit

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1 \quad (7)$$

beobachtet worden. Der zugehörige Elektronenübergang ist allerdings ein ${}^3\Pi \leftrightarrow {}^1\Sigma$ Übergang, während die Auswahlregel Gl. (7) typisch für einen ${}^1\Sigma \leftrightarrow {}^1\Sigma$ Übergang ist. Für einen ${}^3\Pi \leftrightarrow {}^1\Sigma$ Übergang müßte außerdem noch ein Q-Zweig ($\Delta J = 0$) vorhanden sein. Die Erklärung dieser Diskrepanz liegt nach MULLIKEN /47/ darin daß für den ${}^3\Pi_0$ -Zustand die Λ -Verdopplung (Λ -type doubling) so groß ist, daß er in zwei verschiedene Zustände aufspaltet, die sich wie ein ${}^1\Sigma_u^+$ und ein ${}^1\Sigma_u^-$ Zustand verhalten. Der Elektronenübergang ist also de facto vom Typ ${}^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow {}^1\Sigma_u^-$.

Man erhält somit für jedes $J' = 1, 2, 3 \dots$ zwei Linien, eine vom R-Übergang herrührend für $\Delta J = +1$ und die andere vom P-Übergang für $\Delta J = -1$. Für $J' = 0$ existiert natürlich nur eine P-Linie. Die Gesamtheit dieser Linien bildet einen P-Zweig und einen R-Zweig (Fig. 4):

$$\nu_P = T_e + [G(\nu') - G(\nu'')] + [F_{\nu'}(J') - F_{\nu''}(J' - 1)] \quad (8)$$

$$\nu_R = T_e + [G(\nu') - G(\nu'')] + [F_{\nu'}(J') - F_{\nu''}(J' + 1)] \quad (9)$$

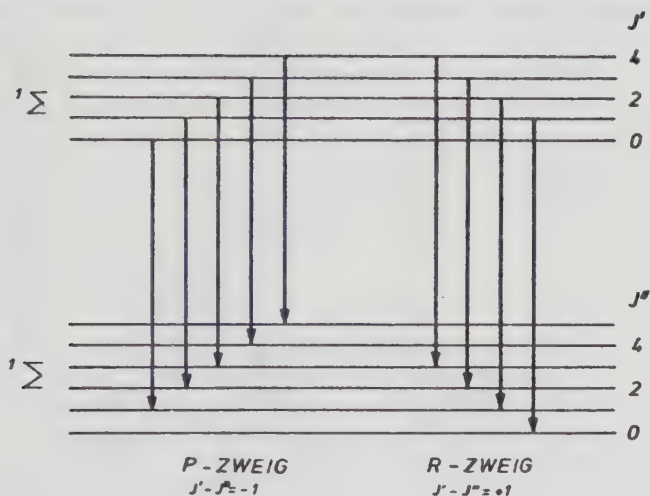


Fig. 4: Entstehung eines P- und eines R-Zweiges mit den Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$ (schematisch nach /72/)

Das Fortrat-Diagramm (Fig. 5), in dem als Abszisse die spektrale Lage und als Ordinate die Rotationsquantenzahl J' aufgetragen wird, zeigt das Aussehen der beiden Zweige am Beispiel einer Jod-Bande (6 - 3). Die Ausläufer einer anderen Bande (7 - 3) überlagern sich dieser. Auf diese Weise kommt das oft unübersichtliche Aussehen der Bandenspektren durch

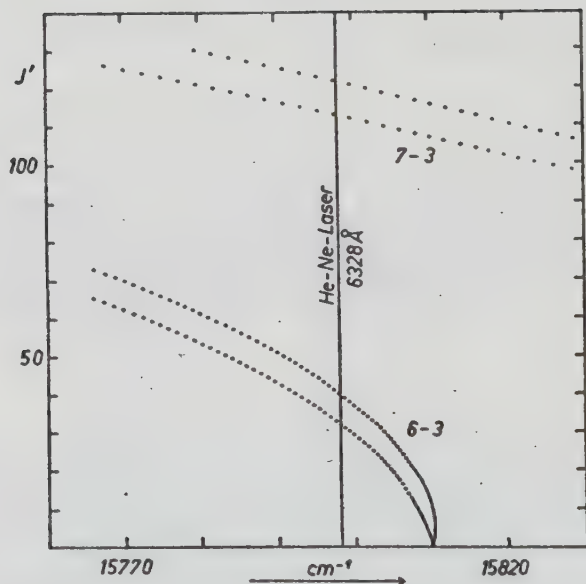


Fig. 5: Portrat-Diagramm der Banden 6 - 3 und 7 - 3 des Jodmoleküls in der Nähe der Emissionslinie des He-Ne-Lasers (nach Absorptionsmessungen von STEINFELD u.a. /65/)

Überlagerung mehrerer Banden zustande. Man sieht aus Fig. 5, daß die Fortrat-Parabeln im Falle von Jod zu kleineren Wellenzahlen hin geöffnet sind. Man sagt, die Bande sei rotabschattiert (/18/, S. 399). Nach welcher Seite hin die Parabeln geöffnet sind, hängt vom Verhältnis der Abstände der Rotationsniveaus des oberen und unteren Zustands ab, und zwar ist die Bande rotabschattiert, wenn $B'_e < B''_e$ ist (s. auch /26/, S. 171). Da B_e dem Quadrat des Gleichgewichtsabstandes r_e umgekehrt proportional ist,

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu} \cdot \frac{1}{r_e^2}, \quad (10)$$

haben also alle Moleküle, deren r_e bei Elektronenanregung wächst (Bindungslockerung), rotabschattierte Banden.

2.4. Das Zustandekommen der Resonanzfluoreszenz (RF)

Wird ein Moleküldampf durch monochromatisches Licht angeregt, so ist es infolge der geringen Halbwertsbreite der Laserlinie (ca. 10^{-3} cm^{-1}) und der absorbierenden Rotationslinie ($10^{-3} \dots 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) (Fig. 6) möglich, daß nur eine einzige

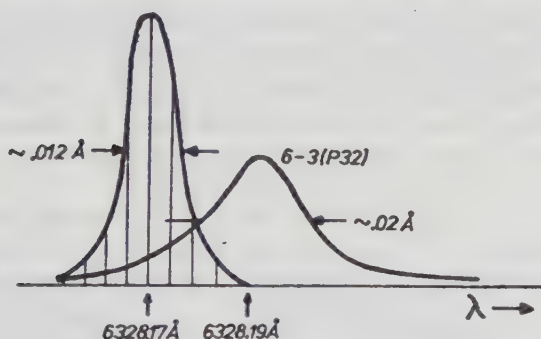


Fig. 6: Überlappung der Rotationslinie 6 - 3 (P 32) mit der Laserlinie 6328.17 Å des He-Ne-Lasers. Der Abstand der Lasermodes entspricht einer Resonatorlänge von 1 m (nach STEINFELD u.a. /65/)

Linie des Bandenspektrums mit der Laserlinie zusammenfällt. In diesem Falle werden alle absorbierenden Moleküle in den gleichen angeregten Zustand gebracht. Ein einziges Rotationsniveau wird also stark bevölkert. Wenn ein angeregtes Molekül seine Energie nicht durch Stöße (s. Kap. 2.5.) oder durch andere strahlungslose Übergänge (z.B. Praedissoziation) abgibt, so kann es unter Aussendung von Licht Übergänge in die verschiedenen Schwingungsniveaus des Grundzustandes aus-

führen. Wie schon gesagt, sind Übergänge zu allen Schwingungsniveaus erlaubt. Dabei gilt für die Rotationsquantenzahl J die Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$, s. Gl. (7). Es wird also ein aus einer P- und einer R-Linie bestehendes Dublett emittiert, deren spektrale Lage durch Gl. (8) und Gl. (9) gegeben sind. Diese Serien von scharfen Dubletts heißen RF-Spektren.

Natürlich kann eine RF-Bande viel komplizierter aussehen, wenn mehrere Niveaus angeregt werden, die auch zu verschiedenen Schwingungsübergängen gehören können (Fig. 42). Dann besteht die Bande aus mehreren Dubletts, die sich überschneiden so daß es oft schwierig wird, zusammengehörige Dublettlinien zu erkennen. Der Abstand der verschiedenen Banden voneinander ist vorwiegend durch das Schwingungsquant ω_v'' aus Gl. (2) bestimmt. Ist das Ausgangsniveau für die Anregung das nullte Schwingungsniveau des unteren Zustandes, so erstreckt sich die RF-Serie von der Erregerlinie aus zu längeren Wellen (Fig. 7b). Man nennt diese Banden Stokes-Töne, die erste Band

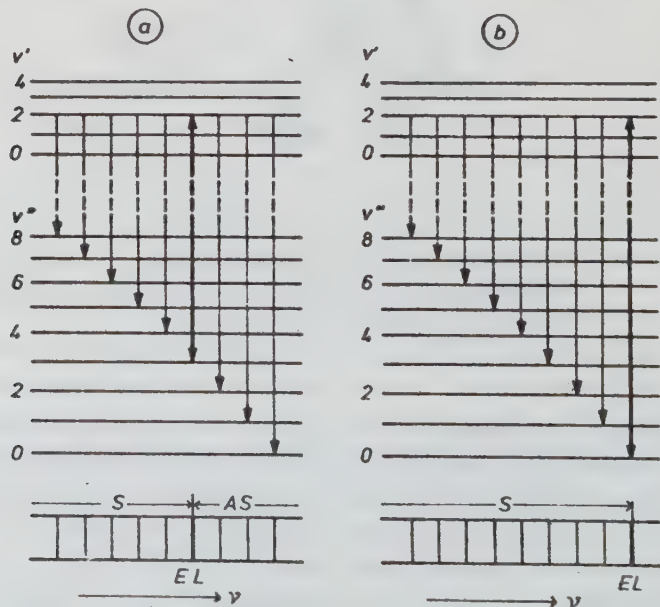


Fig. 7: Entstehung einer RF-Serie mit (a) und ohne (b) anti-Stokes-Übergänge (AS). Die Erregerlinie ist jeweils dick gezeichnet. S bedeutet Stokes-Übergänge, EL Erregerlinie (nach HERZBERG /28/)

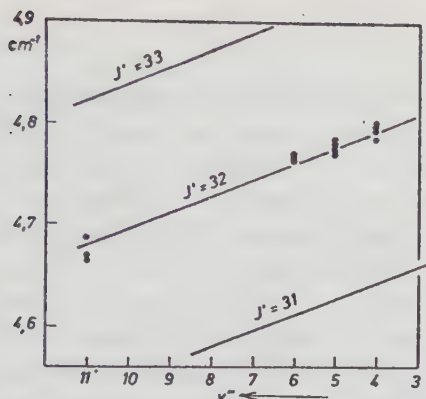


Fig. 8: Abhängigkeit des Dublett Abstandes für die mit dem He-Ne-Laser erregte Serie 6 - 3 (P 32) von der Schwingungsquantenzahl v'' . Die Meßpunkte wurden mit dem Fabry-Pérot-Interferometer gewonnen. Die Linien für die drei benachbarten Rotationsquantenzahlen J' wurden aus den Molekülkonstanten (s. Tab. 1) berechnet.

ist der Grundton, die folgenden heißen 1., 2., 3. usw. Oberton. Geht die Anregung von einem höheren v'' aus (Fig. 7a), so können auch auf der kurzwelligen Seite der Erregerlinie RF-Banden beobachtet werden, die man als anti-Stokes-Töne bezeichnet, und zwar ist ihre höchstmögliche Anzahl gleich der Schwingungsquantenzahl des Ausgangszustandes.

Sehr wichtig für die Bestimmung der angeregten Rotationsquantenzahl J' , die zu einer Dublettserie gehört, ist der Wert der Dublett Abstände und dessen Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl v'' . Mit Hilfe von Gl. (8) und Gl. (9) ergibt sich nach RANK und RAO /53/ für den Dublett Abstand:

$$\Delta v = v_R - v_P = (a_0 + a_1 v'' + a_2 v''^2 + a_3 v''^3 + a_4 v''^4) (4J' + 2)$$

mit

$$a_0 = B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} + \frac{\delta_e}{8} + \frac{\varphi_e}{16} + 2(-D_e + \frac{\beta_e}{2})(J'^2 + J' + 1)$$

$$a_1 = -\alpha_e + \gamma_e + \frac{3}{4}\delta_e + \frac{1}{2}\varphi_e + 2\beta_e(J'^2 + J' + 1)$$

(11)

$$a_2 = \gamma_e + \frac{3}{2}\delta_e + \frac{3}{2}\varphi_e$$

$$a_3 = \delta_e + 2\varphi_e$$

$$a_4 = \varphi_e$$

Wegen der geringen Halbwertsbreite der RF-Linien lassen sich die Dubletttabstände sehr genau mit einem Fabry-Pérot-Interferometer (s. Kap. 3.2.4.) messen. So kann man eine eindeutige Zuordnung für das angeregte Rotationsniveau gewinnen. Fig. 8 gibt z.B. die Abhängigkeit der interferometrisch gemessenen Dubletttabstände von v'' im Falle der mit dem He-Ne-Laser angeregten Jod-Fluoreszenz wieder. Es ist dies die einzige Methode, um mit Hilfe von RF-Messungen zu sicheren Zuordnungen der Rotationsquantenzahl zu gelangen, wenn die Molekülkonstanten nicht sehr genau bekannt sind.

Für viele Fälle genügt übrigens schon eine vereinfachte Formel, die nur den Einfluß von α_e berücksichtigt:

$$\Delta v = (B_e - \frac{1}{2}\alpha_e - \alpha_e v'')(4J' + 2) \quad (12)$$

2.5. Fluoreszenzlöschung und Energieübertragung durch Stöße

Unter gewissen Bedingungen, insbesondere bei höherem Dampfdruck, bei Anwesenheit eines Fremdgases oder bei großer Nachweisempfindlichkeit beobachtet man, daß neben den RF-Dubletts mit geringerer Intensität auch die gesamte Rotations-schwingungsbande sichtbar wird, zu der diese Dubletts gehören (Fig. 9). Bei Zugabe eines Fremdgases geht die Höhe der Dubletts stark zurück, während die übrige Rotationsstruktur langsam anwächst (Fluoreszenzlöschung). Man sieht oft recht ausgeprägt den Bandenkopf und, bei rotabschattierten Banden zu längeren Wellen hin mehr oder weniger gut aufgelöst, die Reihe der langsam in ihrer Intensität abnehmenden Rotationsbanden (s. Fig. 9). Die RF-Dubletts überragen die übrige Rotationsstruktur. Aber außer diesen entsteht bei Beimengung von Fremdgas noch eine andere Art von Banden: Sie sehen genauso aus wie die vorher beschriebenen, enthalten aber

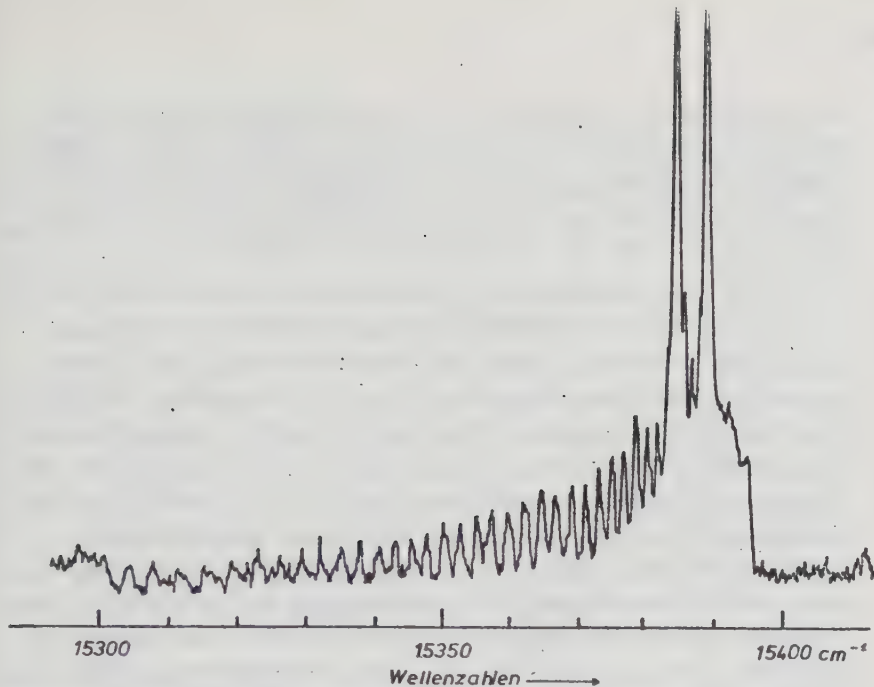


Fig. 9: Stoßangeregte Rotationsbanden von I_2 -Dampf in der Nähe des zweiten RF-Obertons bei Erregung mit dem He-Ne-Laser, aufgenommen mit dem Ramanspektrometer PH 1 der Fa. Coderg. Temperatur: ca. 25°C , Löschgas: ca. 5 torr Luft, Ausgangsniveau: $v' = 6$, $J' = 32$

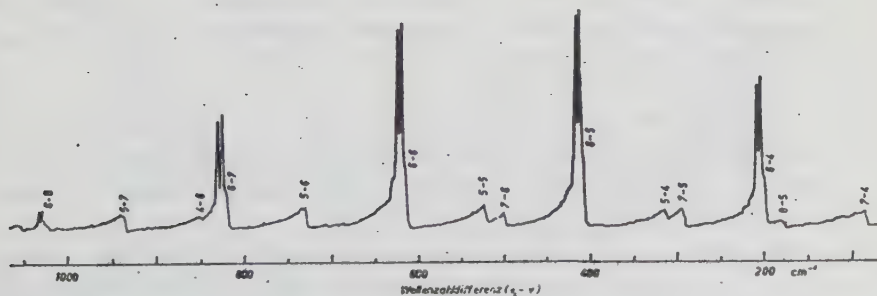


Fig. 10: Übersichtsspektrum der stoßangeregten Rotations-Schwingungsbanden des Joddampfes bei Erregung mit dem Ramanspektrometer PH 1 der Fa. Coderg. Spalt: $s = 2\text{ cm}^{-1}$, Temperatur: ca. 25°C , Löschgas: ca. 5 torr Luft. Als Induzierungen wurden die Schwingungsquantenzahlen $v' - v''$ angegeben.

keine RF-Dubletts (s. Fig. 10). Zum erstenmal wurde dieser Effekt durch FRANCK und WOOD /20/ bei Erregung des I_2 -Dampfes mit der grünen Linie (5460.75 Å) der Hg-Entladung beobachtet. In letzter Zeit ist wieder eine Reihe von Arbeiten /37, 63 - 64, 66/ zu diesem Thema erschienen.

Die oben beschriebenen Erscheinungen kommen nicht durch Verletzung der Auswahlregeln zustande, sondern durch Anregung anderer Niveaus neben dem durch Absorption der Laserstrahlung besetzten Rotationsniveau. Die Tatsache, daß dieser Prozeß druckabhängig ist, spricht dafür, daß es sich um eine Energieübertragung vom angeregten Niveau zu anderen Rotations- und Schwingungsniveaus handelt, die durch Stöße der angeregten Moleküle untereinander und mit den Molekülen eines Fremdgases erfolgt. Dabei nimmt natürlich die Besetzung des zunächst angeregten Rotationsniveaus ab, wie man aus der Abnahme der RF-Strahlung schließen kann. Aus den gemessenen Spektren (s.z.B. Fig. 9 und 10) konnte beobachtet werden, daß sich die Energie ziemlich gleichmäßig auf alle Rotationsterme der angeregten Schwingungsniveaus verteilt, die durch die für Stöße gültige Auswahlregel $\Delta J = \pm 2$ /77/ erlaubt sind, während nur drei bis vier benachbarte Schwingungsterme bevölkert werden. Hierbei wird die Besetzungszahl der Terme um so geringer, je weiter sie vom optisch angeregten Schwingungsniveau entfernt sind (s. Tab. 2). Die von diesen

v'	3	4	5	6	7	8	9
BZ	0.11	0.23	0.38	<u>1.00</u>	0.37	0.08	0.04

Tab. 2: Relative normierte Besetzungszahlen (BZ) der Schwingungsniveaus des angeregten Elektronenzustandes nach Stößen. I_2 -Dampf bei 20°C, Löschgas: 1 at Helium. Pumplicht: He-Ne (6328 Å), Ausgangsniveau: $v' = 6$, $J' = 32$. Die BZ wurden aus den Anpassungsparametern der Meßwerte in Fig. 11 gewonnen.

Schwingungsniveaus ausgehende Emission gehorcht dem Franck-Condon-Prinzip (FC-Prinzip), so daß man aus Messungen von Bandenhöhen lasererregter RF-Spektren bei Fremdgasbeimischung

auch die Intensitätsverläufe, und damit auch die FC-Faktoren benachbarter Serien bestimmen kann. Fig. 11 zeigt als Beispiel die Intensitätsverläufe mehrerer Serien in der Nachbarschaft der mit dem He-Ne-Laser erregten, von $v' = 6$ ausgehenden Serie.

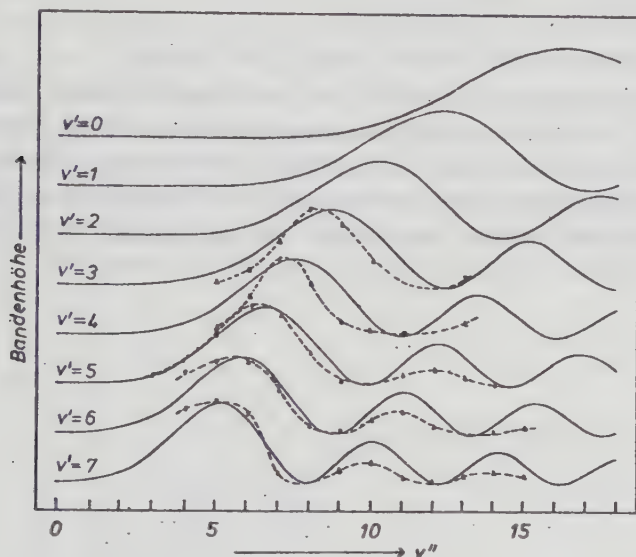


Fig. 11: Qualitativer Vergleich der mit dem Programm von ZARE /81/ berechneten (—) und der aus Messungen vom Typ der Fig. 10 (dort jedoch anderes Löschgas) bestimmten (---+---+---) Bandenhöhen von stoßangeregten Rotations-Schwingungsbanden des I_2 -Moleküls. Die Höhe des 1. Maximums wurde angepaßt. Wegen der großen Meßunsicherheit (ca. 40 %), hervorgerufen vor allem durch Bandenüberlagerung, wurde auf eine Korrektur der Meßpunkte bezüglich der spektralen Empfindlichkeit verzichtet. Temperatur: ca. 25° C, Löschgas: 1 at He, Ausgangsniveau: $v' = 6$, $J' = 32$.

Ein anderer Punkt, für den die Energieübertragung durch Stöße von großer Bedeutung ist, ist die Unterscheidung von Resonanzramaneffekt (RRE) und Resonanzfluoreszenz (RF) [3, 27/]. Da die Zwischenzustände im Ramaneffekt nur virtuell sind, d.h. gar nicht wirklich besetzt werden (Kap. 2.7.), ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diesen Zuständen viel geringer, als

im Fall der RF ($\tau \approx 10^{-9}$ s). So kann die Raman-Streustrahlung durch Beimischung von Fremdgas nicht gelöscht werden. Dies ist ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen RF und RRE /27/.

2.6. Berechnung der Intensität

2.6.1. Das Franck-Condon-Prinzip (FC-Prinzip)

Ein RF-Spektrum besteht, wie wir gesehen haben, aus einer Reihe von Dubletts oder Dublettgruppen (Banden). Die Intensität dieser Dubletts ist von Oberton zu Oberton verschieden, wobei oft ein wellenförmiger Verlauf der Intensitäten der Obertöne zu beobachten ist (s. z.B. Fig. 12). Dieser wellenförmige

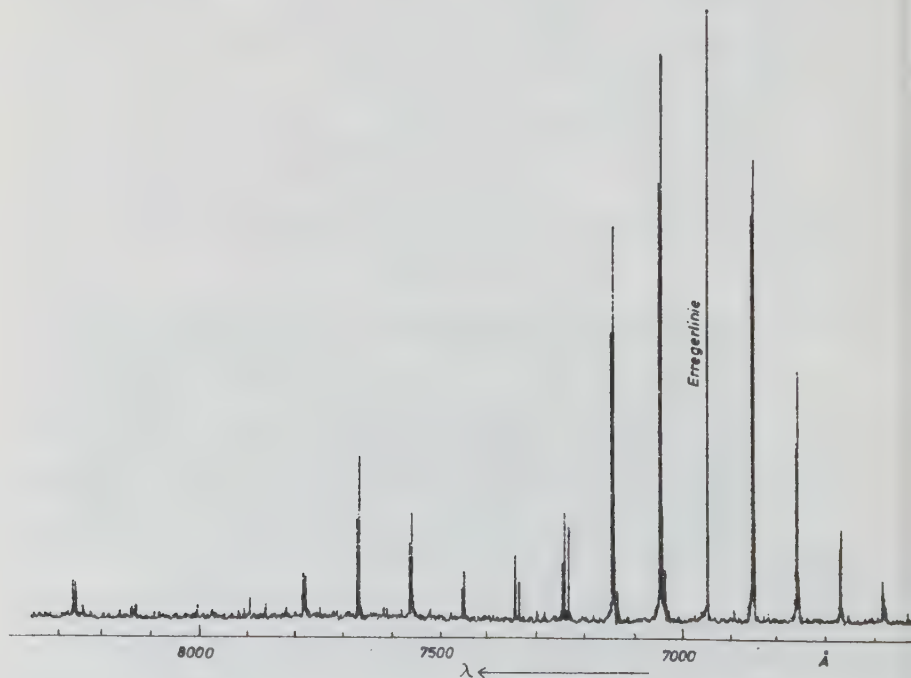


Fig. 12: Übersichtsspektrum der mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser erregten RF des Jodmoleküls. Die spektrale Spaltbreite beträgt 1 cm^{-1} . Von den beobachteten 16 Stokes'schen Obertönen sind im Bild aus Raumgründen nur 11 enthalten.

Verlauf ist einer der anschaulichsten Beweise für die Existenz der zu den diskreten Schwingungsniveaus gehörigen Wellenfunktionen ψ_v . Klassisch ist dieses Auf und Ab der Intensität nicht verständlich.

Mit Hilfe des FC-Prinzips läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Schwingungszuständen des Grund- und des angeregten Zustandes bestimmen. In seiner klassischen Form, wie sie von FRANCK /19/ im Jahre 1925 angegeben wurde, besagt es, daß der Elektronensprung im Vergleich zur Periode der Molekülschwingung so schnell erfolgt, daß sich währenddessen Abstand und Geschwindigkeit der Kerne nicht ändern. Dagegen ändern sich die Bindungsverhältnisse und der Gleichgewichtsabstand. In der Potentialkurvendarstellung (Fig. 13) besagt das klassische FC-Prinzip, daß ein Übergang

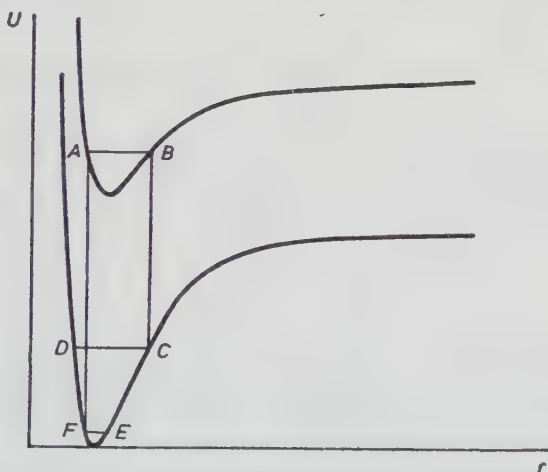


Fig. 13: Entstehung zweier Intensitätsmaxima ($\rightarrow$ Condon-Parabel) nach dem klassischen FC-Prinzip bei Emission von einem angeregten Niveau AB aus.

nur zwischen solchen Schwingungsniveaus möglich ist, deren Umkehrpunkte senkrecht übereinander liegen. Diese werden deshalb beim Übergang bevorzugt, weil dort die Geschwindigkeit am kleinsten und deshalb die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am größten ist.

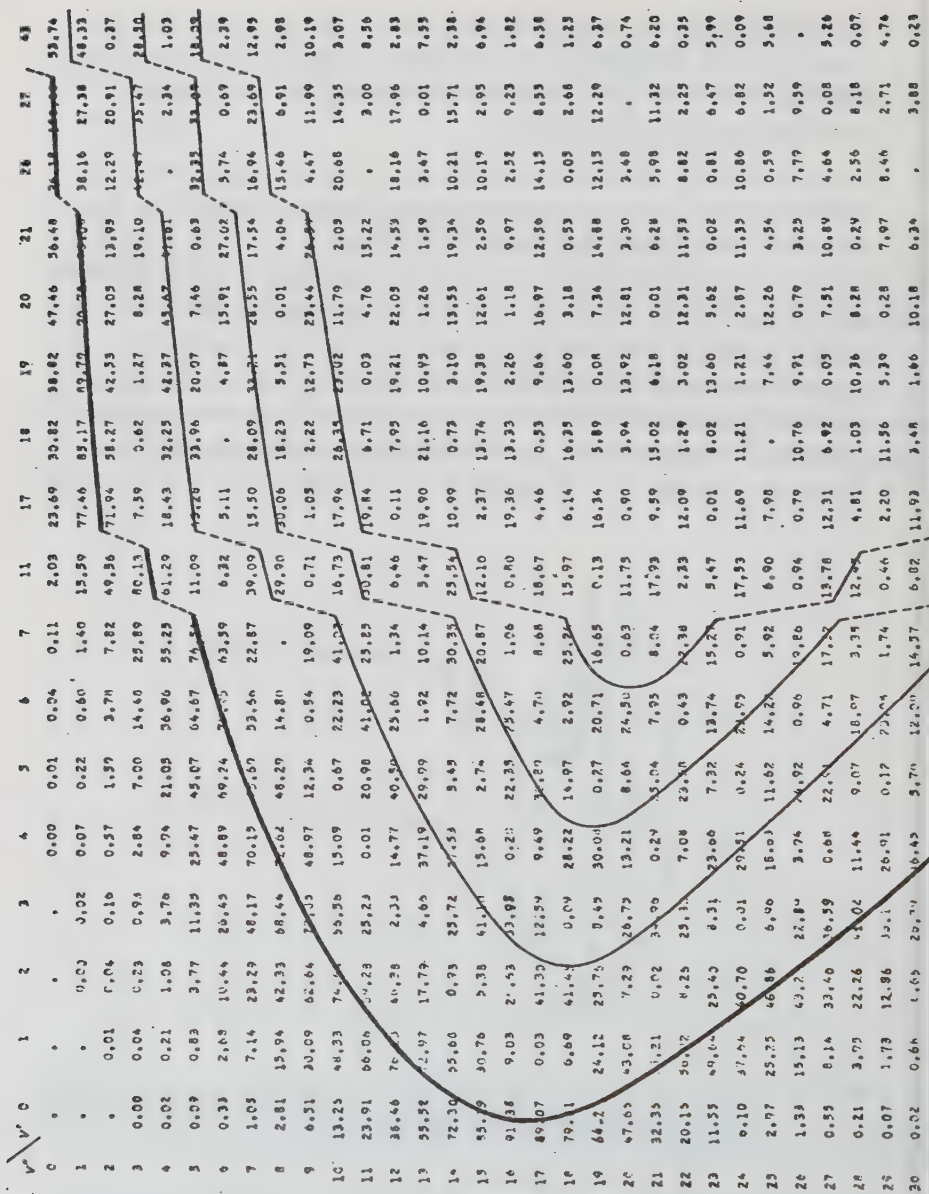


Fig. 14: Intensitäten der Übergänge für das B-X-System des I_2 -Moleküls in Abhängigkeit von den Schwingungsquantenzahlen v' und v'' , berechnet mit Hilfe der Programme von ZARE /81/. Die Condon-Parabel wurde eingetragen; auch die Nebenmaxima wurden durch Hilfsparabeln /49/ verbunden.

Weil sich der Kernabstand r beim Elektronensprung meist ändert, gibt es im allgemeinen von einem angeregten Zustand v' aus zwei mögliche Endzustände v'' (CD und EF in Fig. 13), einen vom linken und einen vom rechten Umkehrpunkt aus. Die Endzustände aller Ausgangsniveaus v' bilden in einer Darstellung, in der die Schwingungsquantenzahl v' als Abszisse und v'' als Ordinate aufgetragen sind, zwei Äste einer Kurve, die als Condon-Parabel bezeichnet wird (Fig. 14). Das Experiment zeigt auch tatsächlich, daß die Übergänge, die in der Nähe der Condon-Parabel liegen, besonders intensiv sind. Aber für die Übergänge zwischen den Parabelästen ist die Übergangswahrscheinlichkeit keineswegs null, sondern sie zeigt jenen oben erwähnten wellenförmigen Verlauf, der sich auch bei den Obertönen einer RF-Serie zeigt (s. Fig. 12).

Für die Intensität eines Schwingungsüberganges $v' \rightarrow v''$ gilt (/26/, S. 200 und /82/):

$$I_{v'v''} = \frac{64\pi^4}{3} \cdot N_{v'} \cdot c \cdot \nu^4 \left(\int \psi_{v'} \cdot R_e(r) \psi_{v''} dr \right)^2. \quad (13)$$

Hier ist $N_{v'}$ die Besetzung des Ausgangszustandes, c die Lichtgeschwindigkeit, ν die Wellenzahl der beim Übergang emittierten Strahlung, $\psi_{v'}$ und $\psi_{v''}$ die Wellenfunktion der beiden beteiligten Zustände. Die Funktion

$$R_e(r) = \int \psi_e'^* M_e \psi_e'' dq_e \quad (14)$$

wird als Elektronenübergangsmoment bezeichnet. Dabei bedeutet ψ_e die Wellenfunktion des Elektrons, q_e die Elektronenkoordinate und M_e den Teil des elektrischen Dipolmomentes, der nur von den Elektronenkoordinaten abhängt. In /26/ wird gezeigt, daß die Elektroneneigenfunktionen und damit auch $R_e(r)$ wenig vom Atomabstand r abhängen. Jedenfalls beruht die wellenmechanische Formulierung des FC-Prinzips auf der Annahme, daß sich das Elektronenübergangsmoment $R_e(r)$ mit r nur wenig ändert und somit durch ein mittleres $\bar{R}_e$ ersetzt werden kann, das vor das Integral gezogen wird:

$$I_{v'v''} = \frac{64\pi^4}{3} N_{v'} c \nu^4 \bar{R}_e^2 \left(\int \psi_{v'} \psi_{v''} dr \right)^2. \quad (15)$$

Das Integral in der Klammer ist das sog. Überlappungsintegral, sein Quadrat wird als Franck-Condon-Faktor bezeichnet.

Abgesehen vom v^4 -Faktor sind also bei gegebener Anregung die FC-Faktoren für den Verlauf der Intensität von Oberton zu Oberton verantwortlich. Die Überlappungsintegrale haben für jeden Übergang ganz verschiedene Werte, weil sie nicht nur von der Periodenlänge der Wellenfunktionen, sondern auch von deren Phasenlage relativ zueinander abhängen. In vielen Fällen ergibt sich so der oben erwähnte wellenförmige Verlauf der Intensität im RF-Spektrum. Fig. 2 zeigt als Beispiel einige Wellenfunktionen des Jod-Moleküls, die nach der noch zu besprechenden Methode von ZARE /82/ berechnet wurden.

Es sind viele Versuche unternommen worden, die FC-Faktoren für die Schwingungsübergänge zweiatomiger Moleküle zu berechnen /9, 29, 30, 43, 82/. Zunächst wird eine relativ einfache Methode besprochen, die sich leicht programmieren läßt, und die für niedrige Schwingungsquantenzahlen recht befriedigende Ergebnisse liefert.

2.6.2. Die Methode von HUTCHISSON-BROWN

Explizite Formeln für die Wellenfunktionen und die FC-Faktoren lassen sich nur für den harmonischen Oszillator angeben, der durch ein Parabelpotential gekennzeichnet ist. HUTCHISSON /29, 30/ hat dies getan, indem er für das Potential des Grund- und des angeregten Zustandes je eine Parabel zugrunde legte. Das Ergebnis war sehr unbefriedigend. Wesentlich erfolgreicher wurde diese Methode durch eine Verbesserung, die von BROWN /9/ stammt. Er benutzt auch Parabelpotentiale, die er jedoch für jedes Schwingungsniveau neu dem wirklichen Potential anpaßt, anstatt nur eine einzige Potentialfunktion für alle Schwingungsquantenzahlen zu verwenden. Er berechnet zu jedem v ein effektives

$$\omega_v = G(v) / (v + \frac{1}{2}) \quad (16)$$

und ein effektives

$$r_v = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu} \cdot \frac{1}{B_v}} = \sqrt{\frac{2.27983 \cdot 10^{-23}}{B_v \cdot m_a}}, \quad (16a)$$

letzteres aus dem aktuellen B_v aus Gl. (4). m_a ist das Atomgewicht und μ die reduzierte Masse des Moleküls:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}, \quad (17)$$

wo m_1 die Atommasse der beiden Moleküle ist. Die beiden effektiven Werte ω_v und r_v werden dann in die Formeln von HUTCHISSON eingesetzt. Tab. 3 zeigt die Formeln, nach denen dieses Verfahren programmiert wurde. Das Programm wird im Anhang wiedergegeben.

$$I = v^4 C \frac{v'! v''!}{2 v' v''} \left[\sum_{l=0} \sum_{i=0} \sum_{j=0} a_{2l} b_{2i} c_{2j} d_{v'-2i-l} e_{v''-2j-l} \right]^2 \quad \text{mit:}$$

$$C = \frac{2}{1 + \alpha^2} e^{-\frac{\delta^2}{1 + \alpha^2}}, \quad d_{v'-2i-l} = \frac{1}{(v' - 2i - l)!} \left(\frac{-2\alpha\delta}{1 + \alpha^2} \right)^{v'-2i-l},$$

$$a_{2l} = \frac{1}{l!} \left(\frac{4\alpha}{1 + \alpha^2} \right)^l, \quad e_{v''-2j-l} = \frac{1}{(v'' - 2j - l)!} \left(\frac{2\delta}{1 - \alpha^2} \right)^{v''-2j-l},$$

$$b_{2i} = \frac{1}{i!} \left(\frac{1 - \alpha^2}{1 + \alpha^2} \right)^i, \quad \alpha = \left(\frac{\omega_v''}{\omega_v'} \right)^{1/2},$$

$$c_{2j} = \frac{1}{j!} \left(\frac{-1(1 - \alpha^2)}{1 + \alpha^2} \right)^j, \quad \delta = 0.1720 (r' - r'') (\omega_v'' \mu)^{1/2}.$$

Tab. 3: Die Formeln von HUTCHISSON zur Berechnung der FC-Intensität für harmonische Potentiale. Die Summation über l ist zu erstrecken bis zu der niedrigeren Quantenzahl, v' oder v'' ; über i bis zu $(v' - 1)/2$ oder $(v' - 1 - 1)/2$; über j bis zu $(v'' - 1)/2$ oder $(v'' - 1 - 1)/2$. Für r' und r'' sind die aus B_v' und B_v'' berechneten Werte zu verwenden. μ bedeutet die reduzierte Masse des Moleküls. In dem Ausdruck für δ sind r' und r'' in Angström, ω in cm^{-1} auszudrücken (aus/9/).

Die Übereinstimmung der so berechneten Intensitätswerte (s. Tab. 4) mit den Meßergebnissen ist für nicht zu hohe Schwingungsquantenzahlen beim I_2 -Molekül erstaunlich gut (s. Fig. 15a). Erst für $v > 10$ werden die Abweichungen zu

v'	v''	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	1	0	0.00	0.03	0.14	0.54	1.64	4.10	8.59	15.20	22.85	29.17	31.18	27.43	18.60
2	1	0	0.03	0.16	0.67	2.23	5.84	12.36	21.30	29.89	33.65	29.34	18.16	6.12	0.14
3	1	0.01	0.10	0.58	2.16	6.25	14.03	24.70	33.99	35.83	26.62	11.71	1.16	1.75	9.95
4	1	0.04	0.22	1.07	5.35	13.45	25.48	36.37	37.94	26.68	9.28	0.11	4.92	14.01	15.87
5	1	0.12	0.84	3.65	10.92	23.56	36.97	41.14	29.66	10.18	0.04	6.53	16.90	15.31	6.53
6	1	0.30	1.68	7.27	19.03	34.82	46.04	35.87	14.52	0.40	6.01	17.92	16.02	3.64	0.70
7	1	0.65	3.72	12.31	29.07	44.35	43.37	22.49	2.52	3.56	17.48	18.33	5.01	0.62	9.77
8	1	1.29	6.66	26.31	39.63	49.35	35.27	9.08	0.61	14.44	21.33	8.43	0.07	0.00	13.00
9	1	2.36	10.95	25.41	48.75	48.01	22.30	0.84	8.20	22.63	18.30	0.50	6.42	14.92	6.44
10	1	4.01	16.72	15.33	54.55	40.53	9.56	1.41	18.87	21.77	4.40	2.45	14.71	10.47	0.15
11	1	5.40	23.93	48.95	55.68	28.95	1.51	9.20	29.36	13.39	0	10.93	15.22	2.34	3.22
12	1	5.67	32.32	57.33	51.81	16.44	0.45	19.43	24.14	4.09	4.08	17.23	6.22	0.33	10.55
13	1	13.93	41.46	62.46	43.62	6.24	5.66	26.94	18.61	0.01	12.47	15.97	1.29	5.66	12.83
14	1	19.22	50.75	64.46	32.70	0.69	15.05	28.59	7.35	3.05	18.64	8.98	0.63	12.57	8.57
15	1	25.52	59.53	62.72	21.08	0.69	24.41	24.19	1.10	10.62	18.66	2.09	0.10	13.43	1.64
16	1	32.73	67.10	57.45	10.81	5.65	30.60	18.02	0.46	18.08	13.12	0.07	12.75	9.44	0.17
17	1	40.67	72.85	49.32	3.23	13.83	32.46	7.47	5.12	21.59	5.79	3.77	15.62	3.41	4.05
18	1	49.12	75.34	39.36	0.18	22.98	29.29	1.59	12.61	19.65	0.80	10.30	13.16	0.05	9.76
19	1	57.39	77.23	28.73	0.98	30.92	22.56	0.07	19.70	14.11	0.66	15.71	7.42	1.61	12.80
20	1	64.37	75.63	18.64	5.43	36.01	14.36	2.99	23.82	7.19	4.47	17.24	2.08	6.67	11.35
21	1	74.53	71.52	10.11	12.49	37.40	6.85	9.07	24.80	1.87	10.64	14.51	0	11.96	6.78
22	1	81.46	65.27	3.94	20.83	35.12	1.75	16.32	20.01	0	16.22	9.18	1.92	14.15	2.09
23	1	88.59	57.36	0.59	29.25	29.86	0	22.71	13.95	1.91	19.11	3.78	6.54	12.69	0.57
24	1	93.57	48.35	0.19	36.41	22.75	1.70	26.71	7.54	6.64	18.49	0.44	11.64	8.63	1.33
25	1	97.30	38.83	2.59	41.47	15.15	6.24	27.56	2.95	12.52	14.90	0.36	15.03	3.94	5.04
26	1	99.47	25.41	7.34	43.91	4.28	12.52	25.43	0.14	17.75	9.75	3.13	15.62	0.73	2.52
27	1	100.00	20.66	13.88	43.60	3.16	19.26	20.73	0.69	20.97	4.68	7.70	13.31	0.11	11.01
28	1	98.89	13.05	21.48	40.74	0.61	25.27	14.06	3.83	21.52	1.17	12.42	9.44	2.05	12.66

Tab. 4: Ergebnis der Berechnung der FC-Intensitäten für das B-X-System des I_2 -Moleküls in Abhängigkeit von den Schwingungsquantenzahlen v' und v'' nach der Methode von HUTCHISSON-BROWN (Programm HUTCHI).

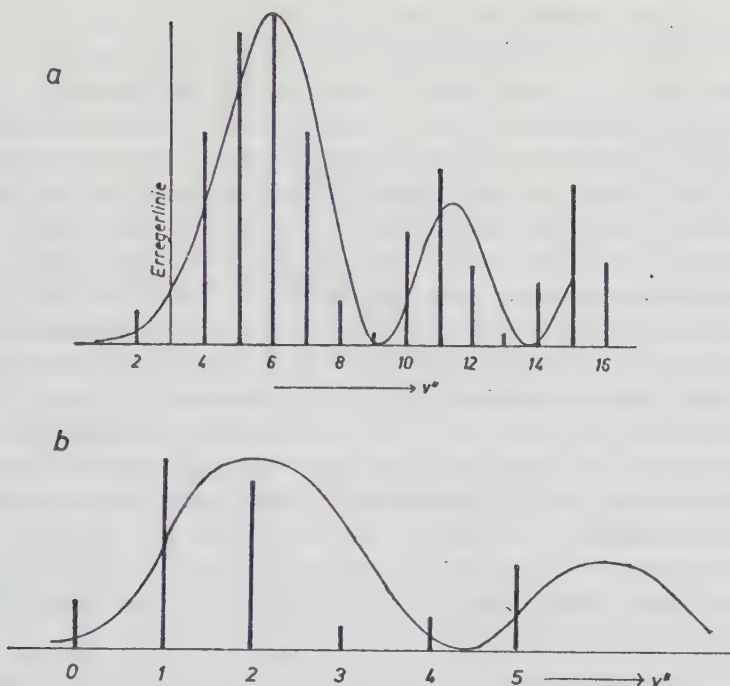


Fig. 15: Vergleich der nach dem Verfahren von HUTCHISSON berechneten Intensitäten (dünne Linie) für die RF des Jodmoleküls mit den gemessenen Intensitäten (senkrechte Striche) in Abhängigkeit von v'' .
 a) Erregung mit dem He-Ne-Laser, Serie a, gute Übereinstimmung, $v' = 6$ (vgl. Fig. 24)
 b) Erregung mit dem Kr^+ -Laser, schlechte Übereinstimmung, $v' = 17$ (Meßwerte aus /60/).

groß (s. z.B. Fig. 15b). Dies ist verständlich, da für höhere Schwingungsquantenzahlen die Asymmetrie des wirklichen Potentials nicht mehr durch Parabeln dargestellt werden kann. In Wirklichkeit ist eben die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf der flachen Seite des Potentials größer als auf der steilen Seite, wo die Kernkräfte ins Spiel kommen. Dies kann nicht mehr durch symmetrische Wellenfunktionen wiedergegeben werden. Um auch für höhere Schwingungsquantenzahlen noch brauchbare Ergebnisse zu erzielen, muß eine wesentlich aufwendigere Methode benutzt werden, die im folgenden besprochen werden soll.

2.6.3. Die Methode von ZARE /79 - 82/

Will man bessere Übereinstimmung der berechneten Intensitäten mit der Wirklichkeit haben, so ist es notwendig, von den in geschlossener Form integrierbaren Potentialfunktionen abzugehen (Parabel, Morse-Potential etc.). Anstatt dessen muß man versuchen, aus gemessenen Termwerten oder aus den experimentell bestimmten Molekülkonstanten direkt eine Potentialfunktion zu konstruieren. Denn genauso, wie eine gegebene Potentialfunktion die Termwerte der Schwingungs- und Rotationsniveaus eindeutig bestimmt (man erhält sie als Eigenwerte der Schrödingergleichung), so kann man umgekehrt bei gegebener Termfolge die Potentialfunktion konstruieren. In den in letzter Zeit viel /16, 37, 44, 63, 64, 73/ verwendeten Rechenprogrammen von ZARE /79 - 82/ wird zur Konstruktion der Potentialfunktion die RYDBERG-KLEIN-REES (RKR)-Methode benutzt. Diese Methode, die zunächst von OLDENBERG /48/ und auch von RYDBERG /59/ als graphische Methode entwickelt wurde, bekam ihre analytische Form durch KLEIN /35/ und ihre endgültige Gestalt durch REES /54/.

Die Methode besteht darin, daß man zunächst die Potentialfunktion konstruiert, indem man für jeden stationären Schwingungszustand mit der Energie U die klassischen Umkehrpunkte r_- und r_+ berechnet. Für diese gilt nach /35/

$$r_{\pm}(U) = \sqrt{\left(\frac{f}{g} + f\right)} \pm f \quad (18)$$

wobei f und g durch die Integrale

$$f(U) = \frac{h}{2\pi(2\mu)^{1/2}} \int_0^{I'} [U - E(I, \kappa)]^{1/2} dI \quad (19)$$

und

$$g(U) = \frac{h}{2\pi(2\mu)^{1/2}} \int_0^{I'} \frac{\partial E}{\partial \kappa} [U - E(I, \kappa)]^{1/2} dI \quad (20)$$

gegeben sind. $E(I, \kappa)$ bedeutet die Summe von Schwingungs- und Rotationsenergie in dem durch I und κ gekennzeichneten Zustand; dabei sind das Impulsmoment κ und die "radiale Wirkungsvariable I " in folgender Weise durch die entsprechenden Quantenzahlen gegeben:

$$I = h(v + \frac{1}{2}) \quad (21)$$

und

$$K = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2\mu} \quad (22)$$

μ ist die reduzierte Masse und $I = I'$, wenn E gleich U ist. Bildet man eine Hilfsfunktion:

$$S(U, \kappa) = \frac{1}{\pi(2\mu)^{\frac{1}{2}}} \cdot \int_0^{I'} [U - E(I, \kappa)]^{\frac{1}{2}} dI \quad (23)$$

so ist einfach

$$f = \frac{\partial S}{\partial U} \quad \text{und} \quad g = -\frac{\partial S}{\partial \kappa} \quad (23a)$$

Diese Darstellung ist für die numerische Auswertung besser geeignet, da die Quadratwurzel $[U - E(I, \kappa)]^{\frac{1}{2}}$, die an der oberen Grenze verschwindet, hier nicht im Nenner auftritt. REES /54/ hat für den Fall, daß $E(I, \kappa)$ eine quadratische Funktion von I und damit auch von v ist, eine geschlossene Lösung von Gl. (19) und Gl. (20) angegeben. Hat man mehr Molekülkonstanten zur Verfügung als ω_e und $\omega_e x_e$, so muß man zu numerischen Integrationsmethoden greifen, wie sie in dem Programm von ZARE verwendet werden.

Man erhält also aus Gl. (18) die Umkehrpunkte. Die Potentialkurve gewinnt man daraus, indem der Kurvenverlauf zwischen diesen Punkten interpoliert wird. Für den Bereich höherer Quantenzahlen, für den keine Meßwerte mehr vorliegen, wird das Potential mit

$$V_{rep} = \frac{a}{r^{12}} + b \quad (24)$$

für den steilen Ast und mit

$$V_{attr} = \frac{a'}{r^{b'}} \quad (25)$$

für den Dissoziationsast extrapoliert. Die Werte für a , b , a' und b' werden aus den höchstgelegenen Meßpunkten bestimmt. Das

so gewonnene Potential gilt für das nichtrotierende Molekül. Für $J \neq 0$ kommt noch ein Rotationsanteil hinzu:

$$U(r, J) = V(r) + [J(J+1)\hbar^2/8\pi^2\mu r^2] \quad (26)$$

Das nach der RKR-Methode erhaltene Potential kann seinerseits getestet werden, indem man es in die Schrödingergleichung einsetzt und diese numerisch löst (s. weiter unten). Die Eigenwerte lassen sich dann mit den gemessenen Termwerten vergleichen. Die Genauigkeit des von ZARE verwendeten RKR-Programms ist so gut, daß die bei diesem Test erhaltenen Termwerte im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Präzisionsmessungen von VERMA /74/ übereinstimmen. Ein weiterer Test ergibt sich daraus, daß man mit Hilfe der bei der numerischen Lösung der Schrödingergleichung anfallenden Wellenfunktionen die Erwartungswerte $\langle 1/r^2 \rangle$ berechnet. Die daraus bestimmten Werte B_v werden mit den aus den Molekülkonstanten bestimmten verglichen. Das Ergebnis ist so, daß die Unsicherheiten der gemessenen Moleküldaten im Fall des I_2 , das zu den bestuntersuchten Molekülen gehört, noch größer sind als die der Rechnung /82/.

Der nächste Schritt ist, wie schon kurz angedeutet wurde, die Lösung der radialen Schrödingergleichung mit dem aus der RKR-Rechnung gewonnenen Potential:

$$\left(\frac{d^2 \psi_{v,J}}{dr^2} \right) + [E_{v,J} - U(r, J)] \psi_{v,J} = 0 \quad (27)$$

ZARE /80/ führt dies mit einer von COOLEY /13/ beschriebenen und programmierten numerischen Methode durch. Als Ergebnis erhält man dann die Wellenfunktionen punktweise (1000 Punkte pro Wellenfunktion). Die Überlappungsintegrale und FC-Faktoren werden dann aus diesen Wellenfunktionen mit Hilfe der Simpson'schen Regel gewonnen.

Fig. 2 zeigt die Potentialfunktionen für den $\sum_g^+$ und den $^3\Pi_u^-$ -Zustand des I_2 -Moleküls nebst einigen Wellenfunktionen. Wie man sieht, kommt es sehr auf die genaue Phasenlage der Wellenfunktionen zueinander an. So hat ZARE /82/ gezeigt, daß durch eine Verschiebung der Potentialfunktion als Ganzes in r -Richtung um $0.004 \text{ \AA}$ die Intensitätsverhältnisse einer Serie, die

von $\nu' = 26$ ausgeht, schon wesentlich verfälscht werden. Für kleinere Schwingungsquantenzahlen ν' sind die Anforderungen allerdings nicht so streng wie in diesem Beispiel.

Leider sind die Molekülkonstanten nur für sehr wenige Moleküle (z.B. I_2 , Br_2 , Na_2) mit einer Genauigkeit bekannt, die ausreichend ist, um den oben genannten Forderungen zu genügen. Andererseits hat man durch Vergleich von gemessenen und berechneten FC-Faktoren einen sehr strengen Test für die Güte eines Satzes von Molekülkonstanten.

2.7. Der Unterschied zwischen Ramaneffekt und RF

Man kann bei Einstrahlung mit nahezu monochromatischem Erregerlicht in Dämpfen neben den RF-Spektren an der gleichen Probe manchmal auch (Resonanz-)Ramanspektren beobachten /33/. Bekannt /27/ ist auch die Tatsache, daß bei Verschiebung der Erregerlinie aus dem diskreten Teil des Absorptionsspektrums der Halogene über die Dissoziationsgrenze hinaus ins Kontinuum die RF-Spektren in Resonanz-Ramanspektren übergehen. Deshalb werden im Folgenden einige Eigenschaften der Ramanstrahlung dargestellt.

Man kann die Entstehung von Streustrahlung klassisch so verstehen, daß die Elektronenhülle des Moleküls durch den $\mathcal{E}$ -Vektor des Lichtfeldes zu erzwungenen Schwingungen angeregt wird, und so selbst zum Ausgangspunkt einer Lichtwelle der gleichen Frequenz wird (unverschobene Streustrahlung). Die mechanischen Eigenschwingungen des Moleküls bewirken eine Änderung der Polarisierbarkeit der Elektronenhülle im Takt dieser Schwingungen. Das Ergebnis ist eine Amplitudenmodulation der unverschobenen Streustrahlung durch die Molekülschwingungen, die Anlaß ist zu den gegenüber der Erregerlinie verschobenen Ramanlinien auf der Stokes- und anti-Stokes-Seite. Die Frequenzverschiebung zwischen der Erregerlinie und den Ramanlinien entspricht der Frequenz der Molekülschwingung.

Die Ramanstreuung ist im Gegensatz zur Fluoreszenzemission nicht auf Erregung in einem Absorptionsgebiet beschränkt, man erhält Ramanspektren auch von farblosen Substanzen. Es

handelt sich hier um einen einaktigen Zwei-Quantenprozeß, der ohne Zwischenschaltung eines Absorptionsprozesses stattfindet. Die Aufenthaltsdauer im virtuellen Zwischenzustand nach der Anregung ist, falls man von einer solchen überhaupt sprechen kann, jedenfalls um Größenordnungen kleiner als im Falle der Fluoreszenz, für deren Entstehung stabile Energieniveaus Voraussetzung sind.

Bei Annäherung der Erregerlinie an ein Absorptionsgebiet oder bei Erregung in einem solchen beobachtet man an Festkörpern und Flüssigkeiten ein rasches Ansteigen der Intensität der Ramanlinien und das Auftreten von Obertönen (s. z.B. /4/, dort auch weitere Literatur). Dies Verhalten wurde als Resonanzramaneffekt (RRE) bezeichnet. Auch theoretisch wurde der RRE vielfach untersucht (s. z.B. /10/). Vor Anwendung der Laser ist es jedoch nicht gelungen, den RRE auch an Gasen zu studieren, obwohl dies wegen der hier gut zugeordneten Absorptionsspektren von großem theoretischen Interesse gewesen wäre.

Erst 1970 haben HOLZER, MURPHY und BERNSTEIN /27/ den RRE an Gasen bei Einstrahlung ins Absorptionskontinuum untersucht. Bei Einstrahlung in den diskreten Teil des Absorptionsspektrums wurde jedoch RF gefunden. Eine Theorie dieser Erscheinungen wurde von BEHRINGER /5/ veröffentlicht.

Gemeinsam ist dem RRE und der RF das Auftreten einer großen Zahl von Obertönen im Stokes-Bereich, aber auch die Möglichkeit des Auftretens von AS-Obertönen. Es werden jedoch auch entscheidende Unterschiede beobachtet (nach /27/):

Bandenkontur:	Scharfe Dublettlinien	breiter Q-Zweig und Rotationsflügel
Bandenhöhen:	wechselnde Dubletthöhen von Oberton zu Oberton je nach FC_{Faktor}	gleichmäßige Abnahme der Bandenhöhe bei Entfernung von der Erregerlinie (Fig.16)
Depolarisationsgrad:	depolarisierte Linien ($q = 3/4 \dots 1$)	polarisierte Banden ($q < 0.45$)
Druckabhängigkeit:	Intensitätsabnahme der Dubletts (Fluoreszenzlöschung) und Auftreten der Rotationsstruktur bei Druckerhöhung und Fremdgasbeimischung	Intensitätsanstieg bei Druckerhöhung, keine Intensitätsänderung bei Fremdgasbeimischung. Bandenform in beiden Fällen unverändert

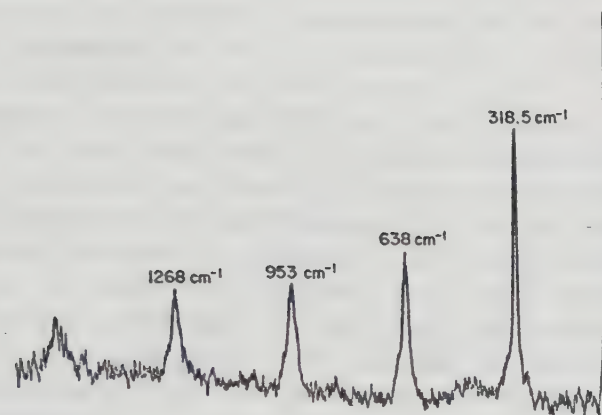


Fig. 16: Resonanzramanspektrum von Br_2 -Dampf bei Erregung mit dem Ar⁺-Laser (4880 Å); Dampfdruck 13 torr, Spalte $s = 7.5 \text{ cm}^{-1}$ (aus [27/])

Die Frage, ob bei Einstrahlung in die Absorptionsbande eines Gases RF oder RE zu erwarten ist, hängt vor allem davon ab, welche Lebensdauer die von den thermisch besetzten Niveaus des Grundzustandes aus durch Absorption der Erregerfrequenz erreichbaren Niveaus besitzen. Ist die Lebensdauer dieser Niveaus wesentlich größer als die Dauer einer Molekülumdrehung (gut aufgelöstes Linienspektrum), so erhält man die depolarisierten Dubletts der RF, die oft nur von einem oder von wenigen angeregten Niveaus ausgehen.

Ist jedoch die Lebensdauer dieser Zustände wesentlich kleiner als eine Periode der Rotationsfrequenz (instabiler Zustand im Absorptionskontinuum, virtueller Zustand, Stöße bei hohem Druck und bei Flüssigkeiten, Prädissoziation), so erhält man lediglich die mehr oder weniger polarisierten Ramanbanden. Hier überlagern sich wegen der Unschärfe der Zielniveaus sehr viele Rotations- und Schwingungsübergänge (hot bands), um eine Ramanbande zu bilden, so daß sich die individuellen Intensi-

tätsunterschiede der einzelnen hot bands herausmitteln. Dadurch ergibt sich ein kontinuierlicher Intensitätsgang. Daß die Obertonintensität bei Entfernung von der Erregerlinie langsam abnimmt, hängt damit zusammen, daß die Selbstüberlappung der Wellenfunktionen benachbarter Schwingungsniveaus (für $\Delta v'' = 1$) am größten ist und bei wachsendem Niveauabstand ($\Delta v'' = 2, 3, \dots$) abnimmt. Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, daß sehr oft, auch wenn RF beobachtet wird, Ramanbanden oder Resonanz-Ramanbanden zu erwarten sind. Denn von allen thermisch besetzten Schwingungs- und Rotationsniveaus aus, die nicht zur Absorption in ein scharfes Niveau des angeregten Elektronenzustandes führen, sind Ramanübergänge möglich, insbesondere auch dann, wenn der Anregungsvorgang für höhere v'' ins Dissoziationskontinuum führt (RRE). In den meisten Fällen entziehen sich diese Ramanbanden jedoch der Beobachtung, da sie als breiter schwacher Untergrund von den viel intensiveren RF-Dubletts überlagert werden. Nur bei sehr schwach angeregten RF-Übergängen /27/ (geringe FC-Faktoren, geringe Besetzungszahl des Ausgangsniveaus) und nach Fluoreszenzlöschung /33/ konnten Resonanzramanbanden neben RF-Banden beobachtet werden. Zur Unterscheidung der Ramanbanden von den RF-Banden dienen neben der Löschung der Fluoreszenz vor allem auch Messungen des Depolarisationsgrades, der bei Ramanbanden geringer ist als bei RF-Banden.

3. Experimentelles

3.1. Handhabung der Substanzen

Die Experimente wurden mit Jod- und Bromdampf durchgeführt. Jod liegt bei Zimmertemperatur im kristallinen Zustand vor, der Dampfdruck (Fig. 17) reicht aber aus, um in einer Küvette mit einigen cm Länge eine rötliche Färbung durch Absorption des Lichtes im grünen Spektralbereich (s. Fig. 1) sichtbar zu machen. Bei Erwärmung der Küvette vertieft sich diese Farbe beträchtlich.

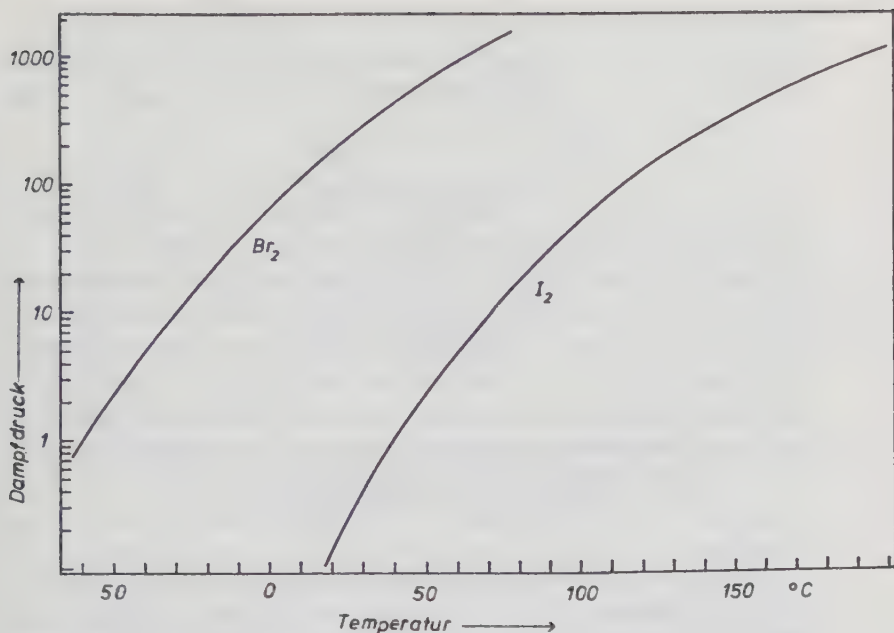


Fig. 17: Dampfdruckkurven von I_2 und Br_2 (aus /22/).

Brom ist bei Zimmertemperatur eine dunkle Flüssigkeit, die braune Dämpfe abgibt.

Die Dämpfe von Jod und Brom sind sehr aggressiv (Korrosion von Metallflächen, Bräunung von Kunststoffen und Reizung der Atemwege schon bei geringer Konzentration). Deshalb ist es notwendig, die Dämpfe zur Messung möglichst nur in zugeschmolzenen Küvetten zu verwenden. Das Zuschmelzen hat aber auch noch andere Vorteile:

- 1) Die Substanz kommt nur mit Glas in Berührung, so daß keine chemische Veränderung des Inhalts eintreten kann (selbst Teflonstopfen werden in kurzer Zeit braun!).
- 2) Man kann die ganze Küvette heizen, ohne daß Dichtigkeitsprobleme auftreten.
- 3) Man kann evakuieren oder Fremdgase zur Fluoreszenzlösung zufügen, wobei sich die Druckverhältnisse in der Küvette auch in längeren Zeiträumen nicht verändern.

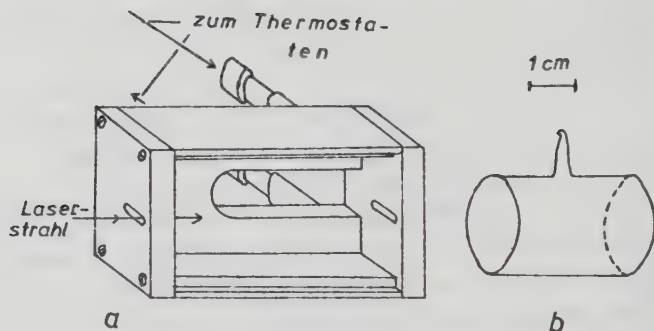


Fig. 18: Thermostatisierbarer Heizblock aus Aluminium (a) zum Temperieren der abgeschmolzenen, mit Jod- oder Bromdampf gefüllten Küvetten (b).

Es wurden meist zylindrische Küvetten (Fig. 18b) mit einem Durchmesser von 1 - 3 cm und einer Länge von 2 - 4 cm verwendet. Die Fenster waren mit dem zylindrischen Teil verschmolzen, da sich Klebungen und Kittungen unter dem Einfluß der Dämpfe wieder lösten. Die Substanzen wurden in einer aus einem Stück bestehenden Glasapparatur ohne Schliffe in zwei Stufen vakuumdestilliert und in die angeschmolzene Küvette gefüllt. Die Küvetten wurden entweder unter Vakuum zugeschmolzen, so daß der Innendruck durch den Dampfdruck gegeben war, oder auch nach Zugabe von Fremdgasen (Krypton oder Luft). Zum Evakuieren und Abpumpen der Dämpfe wurde eine Vacuum-Brand-Rotationspumpe aus Edelstahl mit einer Spezialölfüllung für aggressive Dämpfe verwendet.

Zur Temperierung der Küvetten zwecks Erhöhung des Dampfdrucks wurde ein Heizblock aus Aluminium (Fig. 18a) gebaut, in den die Küvette eingelegt werden konnte. Er war mit den entsprechenden Öffnungen für den Laserstrahl und das Fluoreszenzlicht versehen, wobei die Öffnung für das Fluoreszenzlicht durch eine Glasplatte verschlossen werden konnte, um eine Abkühlung der Küvette durch Konvektion zu vermeiden. Der Heizblock wurde an den Wasserkreislauf eines Haake-Ther-

mostaten angeschlossen. Die Temperatur in der Küvette, die den Dampfdruck bestimmt, ließ sich mit Hilfe des Thermostaten zwischen 12°C und 98°C einstellen.

3.2. Meßanordnungen

Zur Messung der RF-Strahlung lassen sich sehr gut die zur Untersuchung des Ramaneffekts gebauten Apparaturen verwenden. Beim Ramaneffekt, der sich durch eine sehr geringe Intensität des Streulichts auszeichnet, werden extreme Anforderungen an die Meßanordnung gestellt. Diese haben zur Entwicklung einer Reihe von leistungsfähigen Ramanspektrometern geführt. So werden heute Ramanspektrometer fast nur noch mit Lasern als Erregerlichtquellen betrieben. Man benutzt Doppelmonochromatoren zur Verringerung des Erregerlichtuntergrundes und Gleichstromregistrierung oder auch Photonen-zähler, um noch extrem schwache Linien nachweisen zu können. Alle diese Geräte sind natürlich auch bestens geeignet, um RF-Untersuchungen durchzuführen, bei denen im allgemeinen wesentlich höhere Intensitäten zur Verfügung stehen. Es sollen im folgenden die drei im Verlauf dieser Arbeit verwendeten Ramanspektrometer kurz beschrieben werden, zunächst ein kommerzielles der Fa. Coderg, dann zwei am Lehrstuhl Brandmüller der Sektion Physik gebaute Anordnungen.

3.2.1. Das Laser-Raman-Spektrometer PH 1 der Fa. Coderg

Bei diesem Spektrometer (s. z.B. /12/) handelt es sich um ein kompaktes, für den Laborgebrauch entwickeltes Gerät. Es wurde zusammen mit einem He-Ne-Laser (Spectra-Physics, Modell 125) mit der Wellenlänge $6328\text{ \AA}$ verwendet. Die Küvetten (1 ml Inhalt) werden mit Hilfe einer Halterung auf einer massiven Platte befestigt, die auch eine Spiegelanordnung zur Verstärkung der Lichtausbeute trägt. Der Laserstrahl wird dabei durch Vielfachreflexionen immer wieder durch die Küvette geschickt, so daß mehrere Brennpunkte entstehen, die alle mit Hilfe eines Objektivs in den waagrechten Eintritts-

spalt des Doppelmonochromators abgebildet werden. Ein zusätzlicher Hohlspiegel schickt das Streulicht von der gegenüberliegenden Seite ebenfalls durch das Objektiv.

Der Doppelmonochromator ist mit zwei Gittern (1200 Striche/mm) mit einem blaze-Winkel für $7500 \text{ \AA}$ ausgerüstet, die Spiegeloptik hat eine Brennweite von 600 mm. Die drei Spalte können stufenweise von 0.5 cm^{-1} bis 64 cm^{-1} eingestellt werden, wobei sich die spektrale Spaltbreite von Stufe zu Stufe jeweils um einen Faktor 2 verändert. Die Einstellung der Spaltbreite und der Wellenzahlantrieb durch einen Schrittmotor sind so korreliert, daß bei Nichterfüllung der Schubert-Bedingung (/7/, Seite 203) eine Signallampe aufleuchtet. Dadurch ist gewährleistet, daß die Linienprofile nicht durch zu schnellen Wellenzahlvorschub verzerrt oder kleine Linien überfahren werden können.

Das Gerät eignet sich vorzüglich zur schnellen Aufnahme von Übersichtsspektren, wenn das Auflösungsvermögen und die Wellenzahlgenauigkeit nicht besser als 0.5 cm^{-1} sein soll, da infolge seines robusten und einfachen Aufbaus keinerlei Nachjustierung nach einem Küvettenwechsel notwendig ist.

3.2.2. Der Meßplatz mit dem Jarrell-Ash-Doppelmonochromator

Im folgenden soll eine von HACKER (s. z.B. /62/) gebaute Ramanapparatur kurz beschrieben werden, die sich auch für RF-Messungen sehr bewährt hat. Eine genauere Beschreibung findet sich bei AMMANN /2/. In der Apparatur wird ein Jarrell-Ash-Doppelmonochromator, Modell 25-103 verwendet, der nach dem Czerny-Turner-Prinzip aufgebaut ist, und zwei Strichgitter (1180 Striche/mm) enthält. Seine Dispersion ist $8.2 \text{ \AA/mm}$ in 1. Ordnung. Er besitzt einen eingebauten linearen Wellenzahlantrieb mit Markengeber. Zur Verstärkung des Meßsignals dient wahlweise ein Gleichstromverstärker oder ein Photonen-zähler. Der Photomultiplier vom Typ EMI 9558 QA mit S-20 Charakteristik wird auf -25° C gekühlt. Zur weiteren Herabsetzung des Dunkelstromrauschens wird eine von TOPP /69, 70/ entwickelte Anordnung verwendet. Dabei werden einerseits im Multiplier durch einen Ringmagnet die von den Randzonen der Photokathode stam-

menden Elektronen so abgelenkt, daß sie nicht auf die erste Dynode gelangen können, so daß also nur ein kleiner zentraler Bereich der Photokathode zum Photostrom und damit auch zum Dunkelstromrauschen beiträgt. Andererseits wird auf der optischen Seite durch einen speziell geformten Lichtleiter das Licht aus dem Austrittsspalt auf eine Fläche von 3 mm^2 konzentriert, die innerhalb des lichtempfindlichen Teils der Kathodenoberfläche liegt. Als Erregerlichtquelle diente bei den vorliegenden Untersuchungen ein Argonionenlaser (Spectra-Physics, Modell 140), dessen Linien mit den Wellenlängen $4880 \text{ \AA}$, $5017 \text{ \AA}$ und $5145 \text{ \AA}$ verwendet wurden. Die Ausgangsleistungen lagen bei ca. 900 mW, die Linie $5017 \text{ \AA}$ war schwächer (ca. 25 mW). An diesem Meßplatz konnte auch der He-Ne-Laser verwendet werden.

3.2.3. Die Meßanordnung mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser

Die Messungen mit dem Rubinlaser wurden an der von KIEFER /32, 34/ gebauten und beschriebenen Apparatur durchgeführt. Es wird dort ein von RÖSS und ZEIDLER /55 - 57/ entwickelter Rubinlaser verwendet. Dieser besteht aus einem zylindrischen, an den Endflächen verspiegelten 1-Zoll-Rubinkristall; gepumpt wird mit Quecksilber-Argon-Blitzlampen für Filmprojektoren, die mit der Netzfrequenz von 50 Hz angesteuert werden. Rubin und Blitzlampe sind axial in einem Glasrohr befestigt, in dem sie vom Kühlwasser umspült werden. Die Abbildung der Blitzlampe auf den Laserkristall geschieht mit Hilfe eines innen verspiegelten Rotationsellipsoids, in dessen Achse sich das Glasrohr mit Lampe und Kristall befindet, wobei der Kühlwassermantel wegen des gegen Luft erhöhten Brechungsindex noch eine fokussierende Wirkung besitzt /15/. Die Laseremission der Wellenlänge $6942.96 \pm 0.05 \text{ \AA}$ /34/ besteht aus Blitzen, die etwa 1 ms dauern und in Abständen von 20 ms (50 Hz!) aufeinander folgen. Die Laserleistung kann am Netzteil in vier Stufen eingestellt werden. Die während des Betriebes gemessene Dauerleistung betrug je nach eingestellter Leistungsstufe, Lampenalter und Justierung 100 - 600 mW. Anhand von Fabry-

Pérot-Messungen der RF-Strahlung des Jods (s. Kap. 5.2.) konnte festgestellt werden, daß sich die Laserwellenlänge bei Umschaltung der Leistungsstufen ein wenig verschiebt, was auf eine erhöhte mittlere Temperatur des Rubinkristalls bei höherer Leistung zurückzuführen ist. Die optische Anordnung wird in Fig. 19 gezeigt. RL ist der Rubinlaser. Die Lochblenden (B_1 , B_2), Linsen (L_1 , L_2) und das Interferenzfilter F_1 dienen

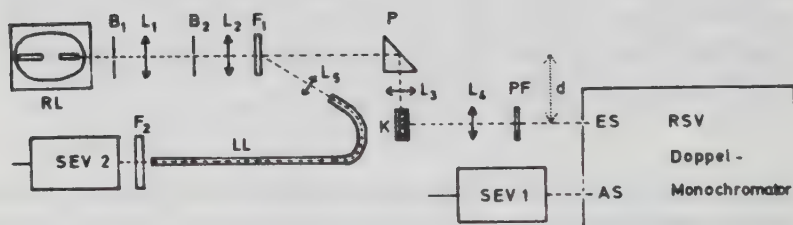


Fig. 19: Optische Anordnung zur Messung von RF- und Raman-spektren mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser (aus /34/).

der räumlichen und spektralen Trennung der Laserfrequenz vom störenden Fluoreszenzuntergrund des Rubins und vom Lampenlicht. Über das Umlenkprisma P und die Linse L_3 wird der Laserstrahl auf den Inhalt der Küvette K fokussiert. Der Brennpunkt befindet sich in der optischen Achse des Monochromators, auf dessen waagrechten Eintrittsspalt ES der Brennpunkt mit einer gewissen Umgebung durch das Objektiv L_4 abgebildet wird. KIEFER /34/ hat ein Objektiv von 50 mm Brennweite verwendet. Für Gasmessungen hat sich jedoch ein Objektiv mit kürzerer Brennweite ($f = 35$ mm) besser bewährt. Das Polarisationsfilter PF dient zur Depolarisationsgradmessung und wird nur zu diesem Zweck in den Strahlengang eingefügt. Der Czerny-Turner-Doppelmonochromator der Fa. RSV, Hechendorf, war mit zwei Strichgittern der Fa. Bausch & Lomb (600 Striche/mm, blaze-

Winkel bei $7500 \text{ \AA}$ in 1. Ordnung) ausgerüstet. Das Öffnungsverhältnis der eingebauten Spiegeloptik war $1 : 10$, die Linear-dispersion $16.6 \text{ \AA/mm}$ in 1. Ordnung. Die Spalthöhe ließ sich stufenlos von 0 bis 8 cm einstellen. Bei einer Spaltöffnung von ca. $33 \text{ }\mu\text{m}$ für die drei unabhängig voneinander einstellbaren Spalte ergab sich eine spektrale Spaltbreite von 0.5 cm^{-1} . Zur Wellenzahlen-Eichung wurden die von KIEFER aufgestellten Eich Tabellen benutzt. Der früher verwendete Photomultiplier (RCA 7265) mit S-20 Charakteristik wurde gegen den Typ RCA C 31000 E mit S-25 Charakteristik ausgetauscht, der im roten Spektralbereich eine höhere Empfindlichkeit besitzt. Zur Verringerung des Dunkelstromrauschens wurde der Multiplier mit einem Kälteaggregat auf ca. -25° C gekühlt. Die spektrale Empfindlichkeit der Anordnung wurde von BEIER /6/ gemessen und mit einem von KELLERER /31/ entwickelten Rechenprogramm ausgewertet. Der Photomultiplier (SEV 2) dient dazu, die Intensität des Laserlichtes, das ihm über die Linse L_5 , den Lichtleiter LL und das Filter F_2 zugeleitet wird, während der Messung zu verfolgen, und mit Hilfe einer Verhältnisschaltung den Einfluß von Erregerlichtschwankungen auszugleichen. Ein wesentlicher Vorteil der Registrierelektronik ist, daß sie auch auf synchronen Impulsempfang umgeschaltet werden kann, wobei eine gate-Schaltung den Verstärker nur so lange einschaltet, wie der Laserimpuls dauert, so daß in den Pausen zwischen den Laserimpulsen das Dunkelstromrauschen unterdrückt wird, was gegenüber Gleichstromregistrierung eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses um einen Faktor $\sqrt{20} \approx 4.5$ bewirkt. Zur weiteren Verringerung des Rauschens wurde mit Hilfe einer magnetischen Defokussierung die wirksame Photokathodenfläche des Multipliers auf den Teil eingeengt, der wirklich vom Meßlicht getroffen werden kann, so daß Dunkelstromimpulse von unbeleuchteten Photokathodenbereichen nicht zur 1. Dynode gelangen können /69, 70/.

Insbesondere durch den Einsatz des rotempfindlichen Multipliers konnte die Registrierempfindlichkeit wesentlich erhöht werden (vgl. Fig. 42b und Fig. 43a). Der Versuch, durch einen Hohlspiegel, dessen Brennpunkt mit dem des fokussierten Laserstrahls zusammenfiel, das Laserlicht zurückzuspiegeln,

brachte eine Erhöhung des Meßsignals um 20 bis 70 %. Ein Hohlspiegel vom Spalt aus gesehen hinter der Küvette brachte höchstens 20 % Lichtgewinn, so daß er meist weggelassen wurde, zumal er aus geometrischen Gründen nicht gleichzeitig mit dem Heizblock verwendet werden konnte.

Mit der beschriebenen Apparatur wurden auch Messungen mit dem He-Ne-Laser und mit dem Argonionenlaser bei Gleichstromregistrierung durchgeführt. Zu diesem Zweck konnte die gate-Elektronik ausgeschaltet werden. Außerdem wurde die Apparatur mit stark geöffnetem Monochromatorspalt zur Vorzerlegung und elektronischen Verstärkung bei Fabry-Pérot-Interferometer-Messungen benutzt, die im nächsten Abschnitt behandelt werden.

3.2.4. Das Fabry-Pérot-Interferometer (FPI)

Das FPI ist für Licht von bestimmten Wellenlängen durchlässig. Für diese Wellenlängen gilt bei senkrechtem Lichteinfall:

$$2nd = N\lambda \quad (28)$$

Hier ist n der Brechungsindex des Mediums zwischen den Spiegeln, d der Spiegelabstand und N eine ganze Zahl in der Größenordnung 10^3 bis 10^4 , die sog. Ordnungszahl, die angibt, wieviele Wellenlängen λ bei gegebenem Brechungsindex n innerhalb des doppelten Plattenabstandes (Hin- und Hergang) Platz finden.

Der Brechungsindex eines Gases ändert sich proportional zu seinem Druck (LORENZ-LORENTZ'sches Gesetz). Ändert man also den Gasdruck zwischen den Interferometerplatten, so ändert man gleichzeitig den Brechungsindex n , und damit nach Gl. (28) das Produkt $N \cdot \lambda$.

Denkt man sich N festgehalten, so kann man über dem Druck als Abszisse ein Spektrum registrieren. Betrachtet man hingegen eine einzige Wellenlänge (bei Einstrahlung mit monochromatischem Licht), so erhält man in äquidistanten Abständen diese Linie in aufeinanderfolgenden Ordnungen $N + 1$,

$N + 2$ usw.. Den Abstand dieser Linien in cm^{-1} ausgedrückt, bezeichnet man als freien Spektralbereich f . Für diesen gilt

$$f = \frac{1}{2nd} \quad (29)$$

Zur Messung der Dublettabstände wurde ein von HALLDORSSON /23/ gebautes druckreguliertes FPI verwendet. Es besteht aus zwei Platten aus Quarzglas, die eine Ebenheit von $\lambda/100$ besitzen. Sie sind durch einen Abstandsring aus Invarst getrennt. Die Einstellung der optischen Wellenlänge des Interferometers erfolgt durch Regulierung des Gasdruckes in einem thermostatisierbaren Gehäuse. Das vom Interferometer kommende Licht wird in einem Doppelmonochromator vorzerlegt (s. Kap. 3.2.3.) und mit der von KIEFER /34/ gebauten Elektronik verstärkt. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgt mit einem X-Y-Schreiber. Die druckproportionale Spannung für den X-Kanal des Schreibers liefert ein Hg-Manometer mit einem koaxial ausgespannten Widerstandsdraht. Die Abweichungen von der Linearität sind kleiner als 1 Torr /24/.

Das Interferometer wurde mit drei Plattenabständen betrieben. Zur Messung des Plattenabstandes wurde die Dicke des Abstandsringes mechanisch auf 1/1000 mm gemessen, während die Abstandsverringerng der Platten bei ihrer Paralleljustierung interferometrisch bestimmt wurde. Beim Abstand 10.030 mm betrug der freie Spektralbereich des Interferometers in der Mitte des über vier Ordnungen mit H_2 regelbaren Druckbereiches 0.4985 cm^{-1} , die apparative Halbwertsbreite 0.012 cm^{-1} . Beim Abstand 3.965 mm ergab sich entsprechend ein freier Spektralbereich von 1.26 cm^{-1} , und beim Plattenabstand 0.696 mm ein freier Spektralbereich von 7.18 cm^{-1} . Als Dispersionsgas wurde hier Butan verwendet.

Bei den vorliegenden Messungen wurde das FPI senkrecht zur Plattenebene durchstrahlt. Dies wurde dadurch erreicht, daß das FPI zwischen zwei Linsen aufgestellt wurde (s. Fig. 20). Jeweils auf der dem FPI abgewandten Seite der Linsen im Abstand der Brennweite befanden sich auf der optischen Achse dieses Systems der Brennpunkt des in der Küvette fokussier-

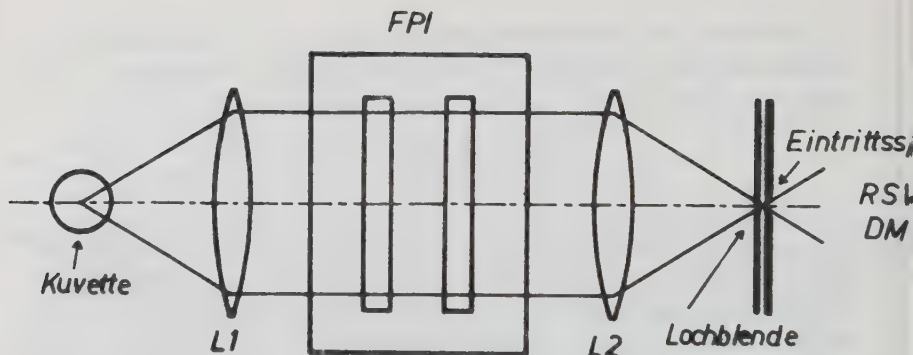


Fig. 20: Optische Anordnung zur Messung von RF-Spektren mit dem FPI in Verbindung mit dem RSV-Doppelmonochromator (DM).

ten Laserstrahles und ein mit einer Lochblende ausgeblendeter Teil des Monochromator-Eintrittsspalt.

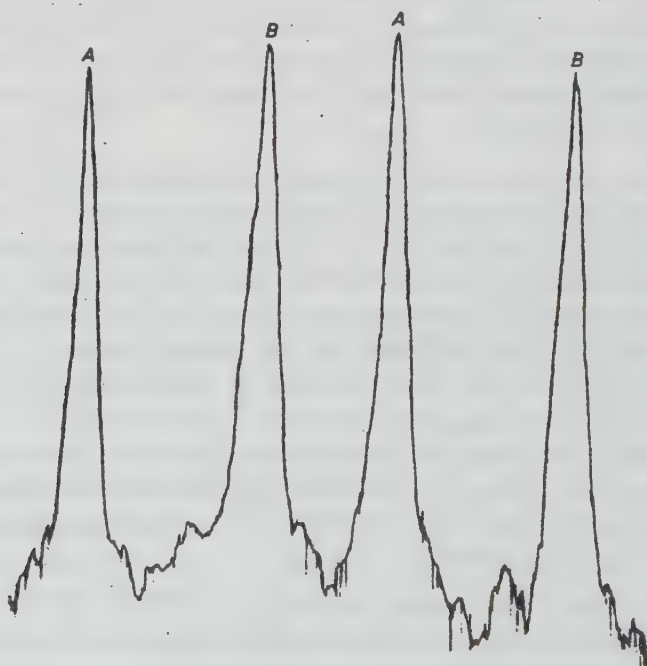


Fig. 21: FPI-Messung des Resonanzfluoreszenzdoublets (2. Ober-ton, Serie a) bei Erregung mit dem He-Ne-Laser. Du-blettabstand: 4.76 cm^{-1} . Plattenabstand: $d = 1.0030 \text{ cm}$, freier Spektralbereich: $f = 0.4985 \text{ cm}^{-1}$, Dispersions-gas H_2 , ganzzahlige Ordnungszahldifferenz der Linie A und B beträgt 9 Ordnungen.

Ist der durch die Vorzerlegung ausgeblendete Spektralbereich höchstens gleich dem freien Spektralbereich f , so hat man innerhalb desselben ein reguläres Spektrum, dessen Deutung keinerlei Schwierigkeiten bereitet. Ist der interessierende Dublettastand jedoch größer als der freie Spektralbereich, so liegen zwischen den beiden Dublettlinien einige Ordnungen, deren Anzahl sich meist durch eine große Messung mit einem Spektrographen ermitteln läßt. Da gewissermaßen alle Linien, die die Vorzerlegung passieren können, in einen freien Spektralbereich zusammengeschoben werden, genügt es, ihren Abstand innerhalb eines freien Spektralbereichs auszumessen und den spektralen Abstand der zwischen ihnen liegenden ganzen Ordnungen hinzuzusammensetzen. Auf diese Weise läßt sich durch Verringerung des freien Spektralbereichs (größerer Plattenabstand) ein hinreichend scharfes Dublett mit fast beliebiger Genauigkeit ausmessen. Ein Beispiel liefert Fig. 21.

Die Deutung der Spektren wird allerdings bei linienreichen Banden sehr erschwert, zumal wenn sich mehrere Linien aus verschiedenen Ordnungen überlagern. Hier muß man mit schmalbandiger Vorzerlegung den interessierenden Bereich mehrfach unterteilen, um herauszufinden, wo die einzelnen Linien hingehören. Die Wahl eines anderen freien Spektralbereichs hilft oft, Linien aus verschiedenen Ordnungen zu trennen. Führt auch diese Methode zu keinem eindeutigen Ergebnis, so kann man verschiedene Obertöne mit dem gleichen Plattenabstand registrieren. Da sich die Dublettstände und auch die Lagen von Linien, die zu verschiedenen Dubletts gehören, von Oberton zu Oberton in gesetzmäßiger Weise um kleine Beträge verändern (s. Gl. (12)), lassen sich einzelne Linien durch ihre Verschiebung mit der Oberton-Nummer leicht zuordnen. (Die hierzu benötigten Lagen der Linien für verschiedene Übergänge lassen sich mit Hilfe der Prozeduren WEG 1, WEG 2, DOP und DOR aus dem Programm SIMUL bestimmen, s. Kap. 4.1.2.)

4. Rechenmethoden

4.1. Die Simulation von RF-Spektren

4.1.1. Wesen und Vorteile der Computersimulation

In letzter Zeit wurde eine Reihe von Arbeiten zum Thema der Computersimulation von Infrarotspektren /58/ und Ramanbanden /1/ durchgeführt. Hier wird die Methode der Computersimulation auch auf die RF-Spektren angewandt.

Die Computersimulation ist eine sehr anschauliche Methode, um Aussagen der Theorie direkt mit dem Experiment zu vergleichen. Sie liefert als Ergebnis der Rechnung auf einem an den Computer angeschlossenen Zeichengerät (plotter) das Spektrum, welches sich sofort mit der experimentell gewonnenen Spektrum vergleichen läßt. Aus dem Grad der Übereinstimmung der beiden Spektren und den Punkten, an denen diese Übereinstimmung noch ungenügend ist, lassen sich Aussagen machen über die Güte der verwendeten Theorie, bzw. über Teilpunkte der Theorie, die noch einer Verbesserung bedürfen. So erwies sich im Verlauf dieser Untersuchung das HUTCHISSON-Verfahren (s. Kap. 2.6.2.) als in vielen Fällen zu ungenau und mußte durch die Methode von ZARE (s. Kap. 2.6.3.) ersetzt werden. Die Computersimulation erweist ihre Vorzüge vor allem bei schlecht aufgelösten, überlagerten Banden, die sich auf analytischem Wege durch Auflösung in Teilbanden (z.B. mit einem Kurvenanalysator) nicht mehr eindeutig zerlegen lassen. Sie ist in jedem Falle, auch bei gut aufgelösten Spektren eine Hilfe, wenn man Rechenergebnisse mit experimentellen Ergebnissen vergleichen will, da das menschliche Auge viel besser dazu begabt ist, die 'Gestalt' /42/ eines Spektrums mit der eines anderen zu vergleichen, als dazu, die Übereinstimmung langer Zahlenkolonnen zu beurteilen. Außerdem ist die Übereinstimmung zweier Banden in spektraler Lage, Höhe und Gestalt eine viel inhaltsreichere Aussage, als die Übereinstimmung nur in Bezug auf Lage und Höhe des Bandenmaximums.

Um ein Spektrum simulieren zu können, müssen zunächst alle Teilbanden bezüglich ihrer spektralen Lage und ihrer Intensität mit Hilfe der Theorie berechnet werden, beim RF-Spektrum also Lage und Höhe sämtlicher Dubletts. Diese Werte werden nach Faltung mit einer geeigneten Spaltfunktion in ein

eindimensionales Speicherfeld eingetragen, dessen Elemente durch eine spektrale Größe (z.B. cm^{-1}) adressiert sind. Bei Bandenüberlagerung wird einfach zu dem vorhandenen Speicherinhalt der neue Beitrag hinzugefügt. Gibt man nach Eintragung aller Teilbanden den Inhalt des Feldes auf einem Zeichengerät (z.B. Benson-plotter) aus, so erhält man als Ordinate die gespeicherten Intensitätswerte über der Speicher- nummer als Abszisse, die eindeutig mit einer spektralen Größe (cm^{-1} oder $\text{\AA}$) gekoppelt ist. Man erhält also ein Spektrum.

Die Speicherung in nur endlich vielen Speicherzellen hat zur Folge, daß das Spektrum als Stufenfunktion ausgegeben wird. Dies tritt jedoch nur dann störend in Erscheinung, wenn die Schrittweite zu groß im Verhältnis zur Halbwertsbreite der Einzelbanden gewählt wird.

4.1.2. Das Rechenprogramm SIMUL

In diesem und in einigen der folgenden Abschnitte sollen die verwendeten Rechenprogramme kurz beschrieben werden. Die Programme sind am Schluß als Anhang beigelegt.

Das Programm SIMUL wurde entwickelt, um bei gegebenen Molekülkonstanten und gegebener Erregerlinie das zu erwartende RF-Spektrum zu simulieren. Zunächst untersucht SIMUL, bei welchen Übergängen die Laserfrequenz absorbiert wird. Dazu dienen die Prozeduren WEG 1, WEG 2, DOP, DOR und DORA, mit deren Hilfe die spektrale Lage einer Linie nach Gl. (6) bestimmt wird. Für alle Kombinationen von v' ($\leq \text{VE } 1$) und v'' ($\leq \text{VE } 2$) wird die Rotationsquantenzahl J' zunächst in Zehnerschritten (Prozedur SUCHJI) variiert, um zu prüfen, ob die Laserfrequenz L im Bereich der betreffenden Bande (v' , v'') liegt. Ist dies der Fall, so wird genauer untersucht, für welche J' -Werte P- und R-Übergänge in die gewählte Umgebung der Erregerlinie ($L \pm \text{HWBL}$) fallen. Diese Ergebnisse dienen einmal dazu, die Grenzen für das eindimensionale Feld SP zu gewinnen, das dann das Spektrum aufnehmen soll (Prozedur GRENZE). Zum anderen wird an dieser Stelle eine Tabelle ausgegeben (s. z.B. Tab. 5), in der die möglichen Übergänge nebst Abstand von der Erregerlinie und Dublett-Abständen an-

Erregung P-od R-Ze	v'	v''	J'	Δ	DUB
<u>p</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>72</u>	<u>0.0</u>	<u>10.81</u>
<u>p</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>80</u>	<u>0.8</u>	<u>12.00</u>
<u>p</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>81</u>	<u>-0.5</u>	<u>12.15</u>
<u>p</u>	<u>3</u>	<u>1</u>	<u>91</u>	<u>0.5</u>	<u>13.59</u>
<u>p</u>	<u>3</u>	<u>1</u>	<u>100</u>	<u>-0.5</u>	<u>14.92</u>
<u>p</u>	<u>5</u>	<u>2</u>	<u>104</u>	<u>0.4</u>	<u>15.46</u>
<u>p</u>	<u>5</u>	<u>2</u>	<u>112</u>	<u>0.8</u>	<u>16.64</u>
<u>p</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>31</u>	<u>0.6</u>	<u>4.66</u>
<u>p</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>32</u>	<u>0.0</u>	<u>4.80</u>
<u>p</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>33</u>	<u>-0.7</u>	<u>4.95</u>
<u>p</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>39</u>	<u>0.7</u>	<u>5.84</u>
<u>p</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>40</u>	<u>0.1</u>	<u>5.99</u>
<u>p</u>	<u>6</u>	<u>3</u>	<u>41</u>	<u>-0.6</u>	<u>6.13</u>
<u>p</u>	<u>7</u>	<u>3</u>	<u>113</u>	<u>-0.3</u>	<u>16.73</u>
<u>p</u>	<u>7</u>	<u>3</u>	<u>121</u>	<u>-0.3</u>	<u>17.90</u>
<u>p</u>	<u>8</u>	<u>4</u>	<u>52</u>	<u>0.7</u>	<u>7.73</u>
<u>p</u>	<u>8</u>	<u>4</u>	<u>53</u>	<u>-0.4</u>	<u>7.88</u>
<u>p</u>	<u>8</u>	<u>4</u>	<u>60</u>	<u>0.7</u>	<u>8.91</u>
<u>p</u>	<u>8</u>	<u>4</u>	<u>61</u>	<u>-0.4</u>	<u>9.06</u>
<u>p</u>	<u>9</u>	<u>4</u>	<u>118</u>	<u>0.5</u>	<u>17.40</u>
<u>p</u>	<u>9</u>	<u>4</u>	<u>126</u>	<u>-0.1</u>	<u>18.57</u>
<u>p</u>	<u>10</u>	<u>5</u>	<u>63</u>	<u>-0.1</u>	<u>9.32</u>
<u>p</u>	<u>10</u>	<u>5</u>	<u>70</u>	<u>0.9</u>	<u>10.34</u>
<u>p</u>	<u>10</u>	<u>5</u>	<u>71</u>	<u>-0.4</u>	<u>10.49</u>
<u>p</u>	<u>11</u>	<u>5</u>	<u>121</u>	<u>-0.6</u>	<u>17.78</u>
<u>p</u>	<u>11</u>	<u>5</u>	<u>128</u>	<u>0.7</u>	<u>18.80</u>
<u>p</u>	<u>12</u>	<u>6</u>	<u>67</u>	<u>0.7</u>	<u>9.87</u>
<u>p</u>	<u>12</u>	<u>6</u>	<u>68</u>	<u>-0.7</u>	<u>10.02</u>
<u>p</u>	<u>12</u>	<u>6</u>	<u>75</u>	<u>0.1</u>	<u>11.04</u>
<u>p</u>	<u>13</u>	<u>6</u>	<u>121</u>	<u>-0.6</u>	<u>17.73</u>
<u>p</u>	<u>13</u>	<u>6</u>	<u>128</u>	<u>0.2</u>	<u>18.74</u>
<u>p</u>	<u>14</u>	<u>7</u>	<u>67</u>	<u>0.8</u>	<u>9.84</u>
<u>p</u>	<u>14</u>	<u>7</u>	<u>68</u>	<u>-0.6</u>	<u>9.98</u>
<u>p</u>	<u>14</u>	<u>7</u>	<u>75</u>	<u>-0.1</u>	<u>11.00</u>
<u>p</u>	<u>15</u>	<u>7</u>	<u>118</u>	<u>0.8</u>	<u>17.24</u>

Tab. 5: Mögliche Zuordnungen für die mit der Linie 6328 Å des He-Ne-Lasers erregten RF-Dubletts₁, Δ bedeutet den Abstand von der Laserlinie in cm⁻¹, DUB den Dublett Abstand. Die ausgewählten Zuordnungen wurden unterstrichen.

gegeben werden. Näheres über diese Tabelle folgt im nächsten Abschnitt. Nachdem die durch Absorption der Erregerlinie angeregten möglichen Niveaus (v' , J') gefunden worden sind, geht es darum, deren relative Besetzungsdichten zu bestimmen, die für das Intensitätsverhältnis der von diesen ausgehenden RF-Serien untereinander maßgeblich sind. Sie werden gewonnen durch Multiplikation der Besetzungszahldichten BOL des Grundzustandes (Boltzmann-Verteilung) mit Isotopenhäufigkeit IH,

den FC-Übergangswahrscheinlichkeiten und einer Konturfunktion LA, die die relative Lage der Absorptionsübergänge innerhalb der gewählten Umgebung der Laserlinie berücksichtigt. Die Werte der FC-Übergangswahrscheinlichkeiten $E(V_1, V_2)$ werden aus einer Datei, die durch das Programm SCHR (s. Kap. 4.2.2.) oder HUTCHI (s. Kap. 4.2.1.) erstellt wird, über den Kanal 3 eingeschleust, und im Ablaufprotokoll tabelliert (s. z.B. Fig. 14). Dies geschieht durch die Prozedur TABEL. Es ist jedoch auch leicht möglich, das kurze Programm HUTCHI als Unterprogramm fest in SIMUL einzubauen und so das Feld $E(V_1, V_2)$ zu füllen. In der Prozedur OTLAUF werden nun die Intensitäten der Obertonreihe mit der Spaltfunktion gefaltet (Prozedur MANTEL) und die sich daraus ergebenden Spektralepunkte in das Feld SP eingetragen. Sind alle Beiträge berücksichtigt, so wird das Feld gezeichnet (Prozeduraufruf PLOT..., Zeile 3242, Anhang 1). Gleichzeitig werden im Ablaufprotokoll die Maxima und deren Höhen ausgedruckt (Prozedur MAXIMA). Um auch bei stark überlagerten Spektren noch die einzelnen Komponenten erkennen zu können, wird unter das Spektrum ein Strichspektrum eingezeichnet, das es auch gestattet, die Beiträge verschiedener Isotope zu trennen. Die Daten des Strichspektrums (Lage, Intensität und Dublettabstände der einzelnen Komponenten) werden ebenfalls im Ablaufprotokoll ausgegeben. Als Spaltfunktion wird eine Trapezfunktion verwendet. Die dabei auftretenden Ecken stören nur wenig, außerdem kann man so leicht ein gemessenes von einem simulierten Spektrum unterscheiden.

Die Eingabe der Molekülkonstanten geschieht im jetzigen Zustand des Programms anschließend an die Eingabe der FC-Übergangswahrscheinlichkeiten über den Kanal 3. Dies hat sich als sinnvoll erwiesen, da die Molekülkonstanten auch schon in den vorausgehenden Programmen verwendet werden. Es können die Molekülkonstanten beliebig vieler Isotope eingegeben werden (wichtig z.B. für Brom). Startet man das Programm von einer Fernschreibkonsole aus, so ist durch die Prozedur KONSUL die Möglichkeit gegeben, einen Überblick über die Gestalt der gezeichneten Banden durch punktweise Ausgabe im groben Schreibraster des Fernschreibers schon während des Programmlaufs zu gewinnen. Dies hat besondere Bedeutung bei der Suche nach den

im gemessenen Spektrum angeregten Rotationsübergängen. Etwaige Einschränkungen für die Schwingungsquantenzahlen v' und v'' sind vor Übersetzung des Programms in die Maschinensprache am Anfang der Prozedur SUCHJI (Zeile 865) und für die Rotationsquantenzahl J' in Zeile 2645 einzufügen (s. Anhang 1).

4.1.3. Spezielle Probleme bei der Simulation von RF-Spektren

Wie schon in der Einleitung gesagt, besteht das Endziel der RF-Forschung darin, für jedes Molekül und jede Erregerlinie das zu erwartende RF-Spektrum schon im voraus simulieren zu können. Das im vorigen Abschnitt vorgestellte Programm SIMUL erfüllt diese Aufgabe, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- 1) die Molekülkonstanten müssen so genau bekannt sein, daß sie erlauben, die Lage jeder beliebigen Linie des Absorptionsspektrums mit einer Genauigkeit zu bestimmen, die besser ist, als die Halbwertsbreite der erregenden Laserlinie und der absorbierenden Rotationslinie,
- 2) die Theorie sollte eine Berechnung der Intensitäten der einzelnen Linien in Absorption und Emission mit einer Genauigkeit von etwa 10 % gestatten.

Die zweite Forderung ist durch die Verwendung der Methode von ZARE (s. Kap. 4.2.2.) in weiten Teilen des Spektrums erfüllt /82/. Punkt 1 jedoch ist nicht einmal für das bestuntersuchte Jodmolekül hinreichend gut erfüllt. Insbesondere sind hier die Molekülkonstanten des angeregten Zustandes noch verbesserungsbedürftig. So ist an eine Simulierung der Spektre ohne Hinzuziehung experimenteller Ergebnisse vorläufig kaum zu denken. Es kommt noch hinzu, daß die Vakuumwellenzahlen der Laserlinien von verschiedenen Autoren verschieden angegeben werden. So wird z.B. die Wellenzahl der Linie $5145 \text{ \AA}$ des Argonionenlasers in /67/ mit 19429.27 cm^{-1} und in /65/ mit 19429.73 cm^{-1} angegeben.

Man muß also die möglichen Absorptionsübergänge in einem größeren Bereich um die Erregerlinie (z.B. 0.5 cm^{-1}) bestimmen um die wirklich stattfindenden Übergänge sicher mit zu erfassen.

(s. z.B. Tab. 5). Dabei wird gleichzeitig der für jeden Übergang zu erwartende Dublett Abstand mitbestimmt (letzte Spalte in Tab. 5). Meistens lassen sich jetzt schon die beobachteten Dublett Abstände in der Tabelle eindeutig identifizieren. In Zweifelsfällen bedeutet oft die Zahl der anti-Stokes-Töne eine Einschränkung der Möglichkeiten. Dasselbe leistet auch die durch eine Messung in der nächsten Umgebung der Erregerlinie zu beantwortende Frage, ob es sich um einen P- oder um einen R-Übergang handelt. Des weiteren sind die Intensitätsverhältnisse der Obertöne oft für verschiedene Zuordnungen verschieden. In diesem Falle läßt sich durch Simulation verschiedener Möglichkeiten der richtige Intensitätsverlauf herausfinden. Dies läßt sich während des Programmlaufs mit Hilfe der Prozedur KONSUL durchführen (s. oben). Nach all diesem ist die Zuordnung von v' und v'' sicher. Die angeregte Rotationsquantenzahl J' läßt sich jedoch erst durch genaue Ausmessung der Dublett Abstände der Obertöne mit dem FPI eindeutig festlegen (s. z.B. Fig. 8).

Hat man so eine eindeutige Zuordnung der absorbierenden Übergänge gewonnen, so kann man die gefundenen Werte v' , v'' und J' im Simulationsprogramm in der beschriebenen Weise berücksichtigen und erhält, vorausgesetzt die gewählte Umgebung der Erregerlinie war groß genug, ein dem gemessenen ähnliches Spektrum. Falls die Intensitätsverhältnisse der beteiligten Dublettserien untereinander nicht genau stimmen, so liegt das an der Ungenauigkeit der Molekülkonstanten. Denn durch kleine Abweichungen der Molekülkonstanten von ihren Idealwerten entstehen kleine unkorrelierte Verschiebungen der spektralen Lage der absorbierenden Übergänge innerhalb der Kontur der Laserlinie, wodurch sich ihre Anregungsverhältnisse ändern können. Will man, noch bevor ein besser angepaßter Satz von Molekülkonstanten vorliegt, dennoch ein der Wirklichkeit entsprechendes Spektrum erhalten, so kann man die vom Experiment geforderten Intensitätsverhältnisse durch Gewichtungsfaktoren für jeden Absorptionsübergang erzwingen. Hier wurde jedoch ein anderer Weg beschritten: Durch kleine Änderungen der Halbwertsbreite und Lage der ohnehin verbreiterten Erregerlinie wurde versucht, die wahren Verhältnisse (z.B. Flankenlage, Maximumslage) einigermaßen nachzubilden. Die nach dieser

Methode gewonnenen Werte für die Laserwellenzahl und Halbwertsbreite des Lasers sind jedoch nur bei guten Molekülkonstanten einigermaßen sinnvoll.

4.2. Die Berechnung der FC-Faktoren

Wie schon erwähnt, benötigt man zur Simulation der RF-Spektren die FC-Faktoren, die sowohl für die Besetzungszahlverhältnisse der angeregten Niveaus, als auch für die Intensitätsverhältnisse der Obertöne maßgeblich sind. Die theoretischen Grundlagen für die beiden hier verwendeten Methoden wurden schon in Kap. 2.6. angegeben, so daß im folgenden die verwendeten Programme beschrieben werden können.

4.2.1. Das Programm HUTCHI

Die Methode von HUTCHISSON /29, 30/ und die physikalischen Grundlagen der von BROWN /9/ entwickelten Formeln (Tab. 3) für diese Methode wurden in Kap. 2.6.2. besprochen. Nach diesen Formeln wurde das Programm HUTCHI erstellt. Es wurde in dreierlei Weise verwendet:

- 1) als Unterprogramm in SIMUL, wie in Kap. 4.1.2. besprochen,
- 2) zum Tabellieren der FC-Faktoren (s. Tab. 4),
- 3) zur Ausgabe der FC-Faktoren in eine Datei, die von SIMUL gelesen werden kann.

In der ersten Form wurde das Programm im Anhang 2 abgedruckt.

Das Eingabefeld enthält die Molekülkonstanten, deren Bezeichnungen mit denen in SIMUL übereinstimmen, und die unteren (VA) und oberen (VE) Grenzen des Grund- und des angeregten Zustandes (z.B. bedeutet VE2 die obere Grenze für v''). Diese Eingabegrößen werden im Falle 1 aus SIMUL als globale Größen übernommen. Dann werden für alle Wertepaare von v' und v'' zwischen diesen Grenzen die FC-Faktoren berechnet und im Feld E(V1, V2) abgespeichert. Das Ausgabefeld enthält in jeder Zeile je ein Wertepaar v' , v'' und den zugehörigen FC-Faktor, alles im selben Format, in dem es in SIMUL eingelesen werden kann. Eine kritische Betrachtung der mit HUTCHI erhaltenen Ergebnisse wurde in Kap. 2.6.2. gegeben.

4.2.2. Die Programme von ZARE

Die Programme von Zare wurden aus /81/ entnommen. Sie sind in FORTRAN II für die IBM 7090 geschrieben. Um sie auf dem TR 440 rechnen zu können, mußten sie erst in FORTRAN IV übersetzt werden. Im Anhang sind sie in der Gestalt wiedergegeben, in der sie am TR 440, der Rechenmaschine des Leibnitz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, benutzt wurden. Es waren zahlreiche Änderungen nötig, selbst im Aufbau der Programme, da viele Regeln in FORTRAN IV strenger sind als in FORTRAN II. So durfte man beispielsweise in FORTRAN II noch in Schleifen hineinspringen, was in FORTRAN IV zu einer Fehlermeldung führt.

Nachdem die Programme auf dem TR 440 fehlerfrei liefen, wurden sie einem Test unterworfen. Dabei wurden die Berechnungen von DEMTRÖDER u.a. /16/ für das Na_2 -Molekül wiederholt, wobei die Ergebnisse dieser Autoren exakt reproduziert werden konnten.

Die Methode der Rechnung wurde in Kap. 2.6.3. bereits beschrieben. Nähere Einzelheiten zu der ursprünglichen Form der Programme finden sich in /82/ und vor allem in /81/. Im folgenden werden die wesentlichsten Änderungen an den Programmen aufgezählt. Das erste Teilprogramm RKR liefert die Umkehrpunkte und die Form des Elektronenpotentials. RKR hat zwei Eingabemodi, man kann entweder Molekülkonstanten oder auch gemessene $G(v)$ - und B_v -Werte eingeben. Hier wurde der erste Modus benutzt. Es wurde ein Vorprogramm LIES in ALGOL 60 geschrieben, das die Eingabeformatforderungen von RKR erfüllt. Es übergibt die Molekülkonstanten und die notwendigen Steuerdaten an RKR. Die Eingabedaten für LIES können formatlos mit der Algolprozedur READ gelesen werden. Das Programm LIES ist im Anhang 3 wiedergegeben.

Das Programm RKR wurde so verändert, daß es die größere Anzahl der beim Jod bekannten Molekülkonstanten verarbeiten kann. Es wurde außerdem ein Programmteil angefügt, der die berechneten Umkehrpunkte und die notwendigen Steuerdaten für das folgende Programm SCHR im dort geforderten Format über die Ausgabekanäle 1, 2 und 3 in drei Dateien ablegt, die später zu einer einzigen Eingabedatei zusammengefügt werden.

Der zweite Programmteil SCHR benutzt die in RKR berechneten Umkehrpunkte, um je ein effektives Potential für den Grund- und den angeregten Elektronenzustand zu konstruieren. Dann wird die radiale Schrödingergleichung gelöst. Aus den Wellenfunktionen werden die FC-Faktoren und relativen Intensitäten berechnet. Der in /81/ auf Seite 44 gegebene Zusatz in IBM-Maschinensprache wird während des Programmlaufs von SCHR nirgends angesprungen, ist also überflüssig.

Alle Eingabedaten für SCHR sind in der von RKR angelegten Datei enthalten. Aus Speicherplatzgründen kann das Programm für höchstens vier verschiedene Schwingungsquantenzahlen v' auf einmal gerechnet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß es zur Verringerung der Störanfälligkeit besser ist, nur drei Schwingungsquantenzahlen auf einmal einzugeben. So ist es im allgemeinen notwendig, mehrere Programmläufe zu starten, nachdem man die Schwingungsquantenzahlen in der Eingabedatei verändert hat. Die errechneten Intensitäten für jeden Übergang werden über den Ausgabekanal 9 in einer Datei abgelegt, wo sie von SIMUL gelesen werden können. Im Anhang 4 ist die Reihenfolge der einzugebenden Kommandos und Daten wiedergegeben, wenn man LIES, RKR und SCHR von einer Konsole aus hintereinander am TR 440 starten will. Voraussetzung hierfür ist, daß die Programme in die LFD (langfristige Datenhaltung) eingetragen worden sind, und daß die notwendigen Dateien (in der LFD) für die Zwischenergebnisse erzeugt sind.

5. Vergleich der Ergebnisse von Theorie und Experiment für die lasererregte RF des Jodmoleküls

5.1. Erregung mit dem He-Ne-Laser (6328 Å)

Die von der Linie 6328 Å des He-Ne-Lasers erregten RF-Spektren wurden sowohl mit dem Raman-Spektrometer der Fa. Coderg (s. Kap. 3.2.1.) als auch mit dem Jarrell-Ash-Doppelmonochromator (s. Kap. 3.2.2.) untersucht. Es wurden zwei Dublettserien a und b gefunden. Eine davon (a) mit dem Dublettstand von ca. 4.8 cm^{-1} (s. Fig. 8) konnte vom 1. AS-Oberton bis zum 18. Stokes-Oberton verfolgt werden. (Im

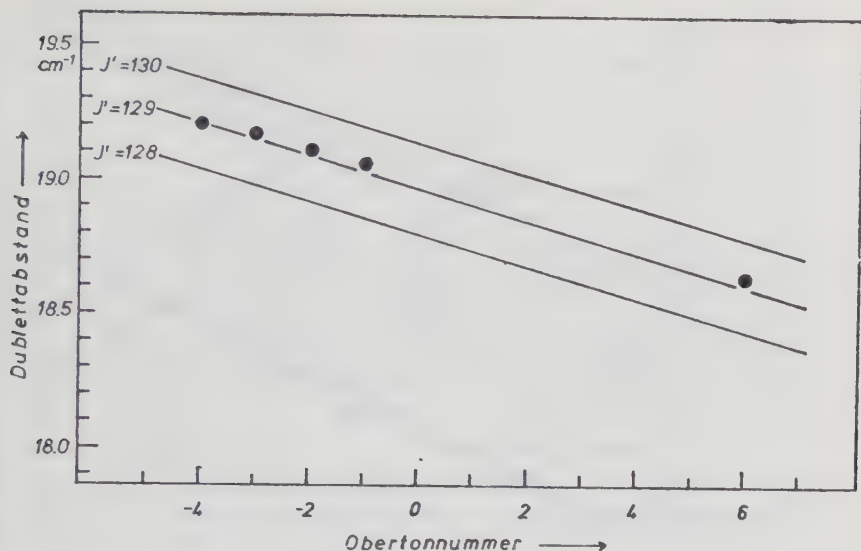


Fig. 22: Dublett Abstand in Abhängigkeit von der Oberton-Nummer für die durch den He-Ne-Laser erregte RF-Serie b des Jodmoleküls. Die Punkte wurden aus Messungen mit dem Jarrell-Ash Doppelmonochromator erhalten. Ihre Unsicherheit ist $\pm 0.15 \text{ cm}^{-1}$.

folgenden wird überall der Grundton als 1. Oberton gezählt. Ein negatives Vorzeichen vor der Oberton-Nummer bedeutet, daß es sich um einen AS-Oberton handelt. Der 0. Oberton ist die Erregerlinie mit den zu ihr gehörigen Dublettlinien). Von Serie (b) (Fig. 22) mit einem Dublett Abstand von ca. 19 cm^{-1} wurden nur 4 AS-Obertöne und der 6. Stokes'sche Oberton, sowie die R-Linie des 2. und die P-Linie des 5. Obertons untersucht. Die übrigen Obertöne wurden entweder von den viel stärkeren Linien des Dubletts a überdeckt, oder sie lagen außerhalb des durchfahrenen Spektralbereichs. Fig. 23 zeigt für jeden Oberton die relative Lage der beiden Dubletts zueinander. Zwischen dem -1. und dem 6. Oberton verschiebt sich das Dublett a von der R-Seite des Dubletts b zu dessen P-Seite. Fig. 23 zeigt auch, daß das Dublett b R-erregt ist, während das Dublett a P-erregt ist.

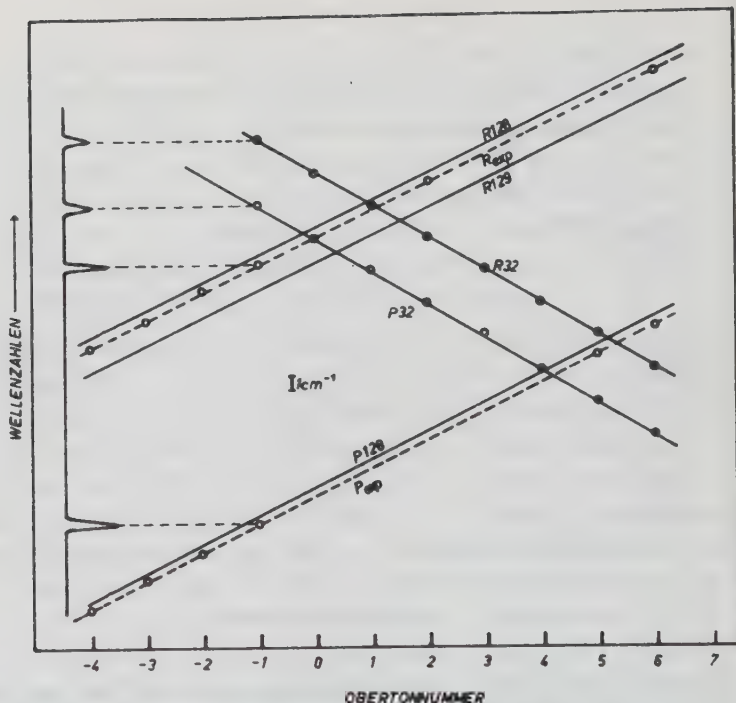


Fig. 23: Relative Lage der beiden durch den He-Ne-Laser erregten RF-Dubletts zueinander in Abhängigkeit von der Oberton-Nummer. Die Ordinaten sind von Oberton zu Oberton verschieden und wurden so gewählt, daß sich als Verbindungslinien der Meßpunkte (o) Geraden ergaben. Die durchgezogenen Linien stellen das Ergebnis der Rechnung dar. Die gestrichelte Linie folgt den Meßpunkten und zeigt, daß die Molekülkonstanten einer Korrektur bedürfen. Links wurde als Beispiel das Spektrum des AS-Grundtones eingezeichnet.

Der Gang der Intensitäten der beiden Dubletts in Abhängigkeit von der Oberton-Nummer wird in Fig. 24 dargestellt. Die senkrechten Striche bedeuten die Intensitäten der registrierten Dubletts.

Den Meßpunkten der Fig. 8 liegen Messungen mit dem FPI (s. Kap. 3.2.4.) zugrunde. Als Beispiel wird in Fig. 21 das FPI-Spektrum des 2. Obertons von Serie a gezeigt.

Es liegt schon eine Zuordnung von STEINFELD u.a. /65/ für die beiden Serien vor. Sie haben das Absorptionsspektrum

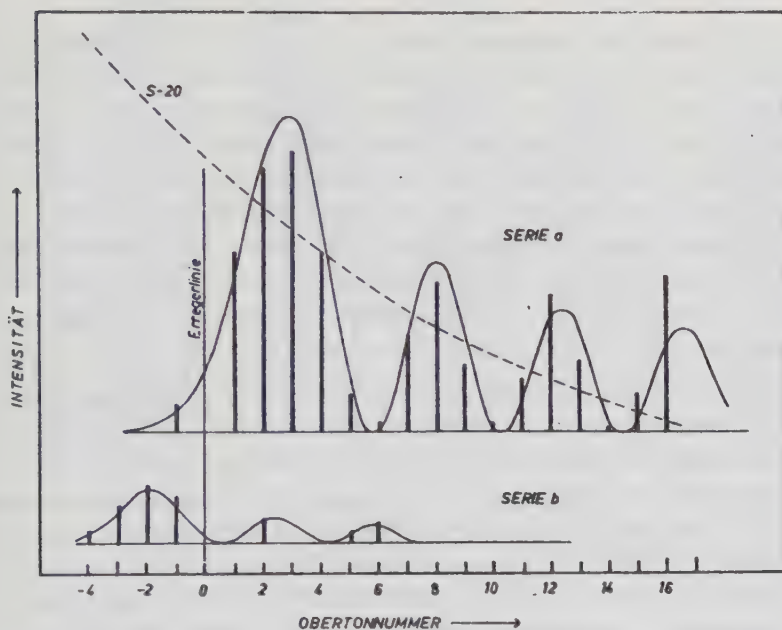


Fig. 24: Dublettintensitäten (korrigiert mit der spektralen Empfindlichkeit des Multipliers (S-20)) für die mit dem He-Ne-Laser erregte RF des Jodmoleküls. Senkrechte Striche: gemessene Dublettintensität, durchgezogene Linie: Rechnung mit den Programmen von ZARE /81/.

von Jod in der Nähe der Laserlinie mit einem Gitterspektrographen fotografisch aufgenommen und folgende drei Koinzidenzen mit der Laserlinie festgestellt:

6 - 3 (P 32)

6 - 3 (R 40)

9 - 4 (P 118)

(In der vorliegenden Arbeit wird hinter dem Symbol P oder R die Rotationsquantenzahl J' angegeben, nicht J'' , wie in der Absorptionsspektroskopie üblich. Das hat den Vorteil, daß man für die beiden Linien eines emittierten Dubletts eine gemeinsame Rotationsquantenzahl angeben kann. Zur Unterscheidung schreiben wir P 32 und nicht P (32). Die Zuordnungen haben also die Form: $\nu' - \nu''$ (P J') oder $\nu' - \nu''$ (R J'), wobei die Symbole P und R anzeigen, ob die Absorption im P- oder im R-Zweig stattfindet.)

Die Rechnung (Programm SIMUL, s. Kap. 4.1.2.) liefert die in Tab. 5 angeführten möglichen Koinzidenzen. Vorsichtshalber wurde hierbei eine Umgebung der Laserlinie von $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ berücksichtigt, um eine eventuelle Ungenauigkeit der Molekülkonstanten auszugleichen. Da die Halbwertsbreite der Rotationslinien ca. 10^{-2} cm^{-1} ist, werden nur ganz wenige der berechneten Übergänge wirklich mit der Laserlinie überlappen. Diese wurden nach der Übereinstimmung ihrer Dublettstände (letzte Spalte in Tab. 5) mit denen der gemessenen Dubletts ausgewählt. Sie sind in Tab. 5 unterstrichen.

Die Zuordnung für Serie a ist eindeutig und stimmt mit der 1. Koinzidenz bei STEINFELD u.a. (/65/, s. oben) überein. Dort findet sich auch Fig. 6, die die relative Lage der Rotationslinie P 32 zur Laserlinie zeigt. Ein R-erregtes Dublett 6 - 3 (R 40) (2. Koinzidenz in /65/) mit dem Dublettstand 5.99 cm^{-1} (s. Tab. 5) konnte jedoch nicht beobachtet werden. Das Dublett b ist, wie aus Fig. 23 hervorgeht, R-erregt, so daß auch die 3. Koinzidenz nicht bestätigt werden konnte.

Dagegen finden sich in Tab. 5 3 mögliche Zuordnungen für das R-erregte Dublett b mit ca. 19 cm^{-1} als Dublettstand:

9 - 4 (R 126)	18.57
11 - 5 (R 128)	18.80
13 - 6 (R 128)	18.74

Die beste Übereinstimmung sowohl für die Lage der beiden Dubletts zueinander (Fig. 23), als auch für den Gang der Intensitäten in Abhängigkeit von der Oberton-Nummer (Fig. 24) konnte mit der Zuordnung 11 - 5 (R 128) erzielt werden. Allerdings würde die Rotationsquantenzahl $J' = 129$ nach Gl. (11) den gemessenen Dublettstand (s. Fig. 22) besser wiedergeben als $J' = 128$. Hierzu ist jedoch zu sagen, daß die Messungen des Dublettstandes mit dem Jarrell-Ash-Doppelmonochromator für die Serie a trotz großer Spreizung (Wellenzahlvorschub $1''/\text{cm}^{-1}$) systematisch um ca. 0.1 cm^{-1} zu große Dublettstände gegenüber den FPI Messungen lieferten. Dies hängt möglicherweise mit einem nicht genügend großen Vorlauf des Wellenzahlantriebes vor jeder Registrierung zusammen. AMMANN /2/ hat festgestellt, "daß sich ein gleichmäßiger Gittervorschub

OT	P	R	P-L	R-L	Dub	ν''
-3	16433.80	16438.65	635.80	640.65	4.85	0
-2	16220.62	16225.45	422.62	427.45	4.84	1
-1	16008.68	16013.50	210.68	215.50	4.82	2
0	15797.97	15802.78	-0.03	4.78	4.80	3
1	15588.51	15593.30	-209.49	-204.70	4.79	4
2	15380.30	15385.08	-417.70	-412.92	4.77	5
3	15173.36	15178.11	-624.64	-619.89	4.76	6
4	14967.68	14972.42	-830.32	-825.58	4.74	7
5	14763.27	14768.00	-1034.73	-1030.00	4.73	8
6	14560.16	14564.87	-1237.84	-1233.13	4.71	9
7	14358.34	14363.04	-1439.66	-1434.96	4.69	10
8	14157.83	14162.51	-1640.17	-1635.49	4.68	11
9	13958.64	13963.30	-1839.36	-1834.70	4.66	12
10	13750.77	13755.42	-2037.23	-2032.58	4.65	13
11	13564.25	13568.88	-2233.75	-2229.12	4.63	14
12	13369.08	13373.69	-2428.92	-2424.31	4.62	15
13	13175.26	13179.86	-2622.74	-2618.14	4.60	16
14	12982.83	12987.41	-2815.17	-2810.59	4.58	17
15	12791.78	12796.34	-3006.22	-3001.66	4.57	18
16	12602.12	12606.68	-3195.88	-3191.32	4.55	19
17	12413.89	12418.42	-3384.11	-3379.58	4.54	20
18	12227.07	12231.59	-3570.93	-3566.41	4.52	21
19	12041.70	12046.21	-3756.30	-3751.79	4.50	22

Tab. 6: Lage und Dubletttabstand für die Dubletts der Serie 6 - 3 (P 32) des Jodmoleküls (vgl. Fig. 21). OT bedeutet die Oberton-Nummer, P die Wellenzahl des P-Überganges, R des R-Überganges, L der Laserlinie und Dub den Dubletttabstand.

OT	P	R	P-L	R-L	Dub	ν''
-5	15823.90	16843.01	1025.90	1045.01	19.11	0
-4	16612.66	16631.70	814.66	833.70	19.05	1
-3	16402.63	16421.62	604.63	623.62	18.99	2
-2	16193.83	16212.75	395.83	414.75	18.92	3
-1	15986.26	16005.12	188.26	207.12	18.86	4
0	15779.93	15798.73	-18.07	0.73	18.80	5
1	15574.85	15593.59	-223.15	-204.41	18.74	6
2	15371.03	15389.71	-426.97	-408.29	18.68	7
3	15168.48	15187.10	-629.52	-610.90	18.62	8
4	14967.21	14985.77	-830.79	-812.23	18.56	9
5	14767.24	14785.74	-1030.76	-1012.26	18.50	10
6	14568.57	14587.01	-1229.43	-1210.99	18.44	11
7	14371.21	14389.59	-1426.79	-1408.41	18.38	12
8	14175.19	14193.51	-1622.81	-1604.49	18.32	13
9	13980.50	13998.77	-1817.50	-1799.23	18.26	14
10	13787.17	13805.38	-2010.83	-1992.62	18.20	15
11	13595.21	13613.36	-2202.79	-2184.64	18.14	16
12	13404.63	13422.72	-2393.37	-2375.28	18.08	17
13	13215.45	13233.47	-2582.55	-2564.53	18.02	18
14	13027.67	13045.64	-2770.33	-2752.36	17.97	19
15	12841.32	12859.23	-2956.68	-2938.77	17.91	20
16	12656.41	12674.25	-3141.59	-3123.75	17.85	21
17	12472.95	12490.74	-3325.05	-3307.26	17.78	22
18	12290.97	12308.69	-3507.03	-3489.31	17.72	23
19	12110.48	12128.14	-3687.52	-3669.86	17.66	24

Tab. 7: Lage und Dubletttabstand für die Dubletts der Serie 11 - 5 (R 128) des Jodmoleküls (vgl. Fig. 21). Bezeichnungen wie in Tab. 6.

erst nach einer Anlaufzeit von 30 bis 50 cm^{-1} einstellt". Es ist also möglich, daß die Meßpunkte in Fig. 22 ca. 0.1 cm^{-1} zu hoch liegen. So kann also wegen des Fehlens einer FPI-Messung nicht sicher entschieden werden, ob für das Dublett b $J' = 128$ oder $J' = 129$ angeregt ist. Die vorliegenden Molekülkonstanten liefern eine bessere Koinzidenz mit der Laserlinie für $J' = 128$. Hier ist nur eine Korrektur der berechneten Werte um -0.8 cm^{-1} nötig, während für $J' = 129$ diese Korrektur $+1.8 \text{ cm}^{-1}$ betragen würde.

Es ergeben sich also folgende Zuordnungen für die beiden Dublettserien:

- a: 6 - 3 (P 32)
 b: 11 - 5 (R 128)
 (oder 11 - 5 (R 129))

Für diese Zuordnungen zeigen Tab. 6 und Tab. 7 die Lagen und Dublettstabstände bei den verschiedenen Obertönen, die in Fig. 23 grafisch dargestellt wurden. Die Abweichung der Meßpunkte für Dublett b (gestrichelte Linie) von den errechneten Lagen sollte bei der Erstellung eines neuen Satzes von Molekülkonstanten berücksichtigt werden.

In Fig. 24 ist neben den gemittelten Ergebnissen mehrerer Messungen auch das Ergebnis der Intensitätsberechnungen mit den Programmen von ZARE (s. Kap. 4.2.2.) für die obigen Zuordnungen eingetragen. Die Intensitätswerte von Serie b wurden zur Anpassung an die experimentellen Ergebnisse mit einem Faktor 0.16 multipliziert. Die Überlappung mit der Laserlinie ist also noch schlechter als für Serie a in Fig. 6.

Die aus Tab. 6 und Tab. 7 entnommenen Lagen der Dubletts weichen von den mit dem Jarrell-Ash-Doppelmonochromator gemessenen systematisch um 1 cm^{-1} (AS-Grundton) bis 3 cm^{-1} (8. Oberton) ab. Dies liegt im Rahmen dessen, was auch AMMANN /2/ für die Eichgenauigkeit des Gerätes angibt, so daß diese Abweichung nicht den Molekülkonstanten anzulasten ist. Die hier gefundenen Zuordnungen wurden auch von anderen Autoren /25, 39/ angegeben, insbesondere wurden sie neuerdings durch Absorptionsmessungen bestätigt /78/.

5.2. Erregung mit dem Rubinlaser (6943 Å)

Die mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser mit der Erregerwellenlänge 6943 Å (14399 cm^{-1}) /67/ und einer Halbwertsbreite von ca. 0.5 cm^{-1} /23/ erregte Resonanzfluoreszenz des Joddampfes wurde sowohl mit dem RSV-Doppelmonochromator (s. Kap. 3.2.3.) als auch mit dem FPI (s. Kap. 3.2.4.) untersucht. Ein Übersichtsspektrum wird in Fig. 12 gezeigt. Mit breitem Spalt konnten 16 Stokes- und bis zu 12 AS-Obertöne beobachtet werden. Es werden, wie in Fig. 25a am Beispiel des 1. Obertons gezeigt wird, im wesentlichen 3 Dubletts

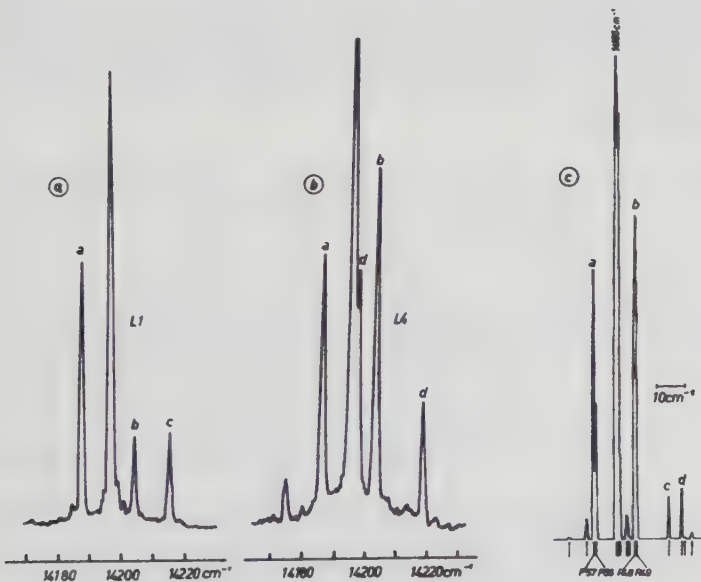


Fig. 25: Vergleich des 1. Obertons der mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser erregten RF des Jodmoleküls.
 (a) Schwache Laserleistung ($\sim 75 \text{ mW}$)
 (b) Stärkere Laserleistung ($\sim 250 \text{ mW}$)
 (c) Simuliertes Spektrum
 Für die gemessenen Spektren (a) und (b) ist die spektrale Spaltbreite $s = 2 \text{ cm}^{-1}$, für das simulierte (c) ist $s = 1 \text{ cm}^{-1}$.

erregt. Bei der Auflösung des Spektrometers von 1 cm^{-1} konnte die diesen drei Dubletts gemeinsame Linie bei $14195,7 \text{ cm}^{-1}$

noch nicht aufgelöst werden. (Daß die Dubletts eine Linie gemeinsam haben liegt daran, daß beim 0. Oberton von jedem Dublett eine Linie mit der Laserlinie zusammenfällt. Diese Koinzidenz geht mit wachsender Oberton-Nummer immer mehr verloren.) Die gemessenen Dublett-Abstände der drei Dubletts a, b und c sind $7.9 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $6.6 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ und $15.7 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (s. Fig. 25a).

Betreibt man den Laser mit seiner höchsten Leistungsstufe L4, so verschwindet die zu Dublett c gehörende Linie und es tauchen zwei neue Linien auf, die ein Dublett (d) mit dem größeren Dublett-Abstand von $17.5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ bilden (s. Fig. 25b). Dieses 'Springen' der RF-Emission rührt von einer Verschiebung der Laserwellenlänge bei Erhöhung der Pumpleistung her. (Änderung der Intensitätsverteilung auf die Lasermoden bei Erhöhung der mittleren Temperatur im Rubinkristall.)

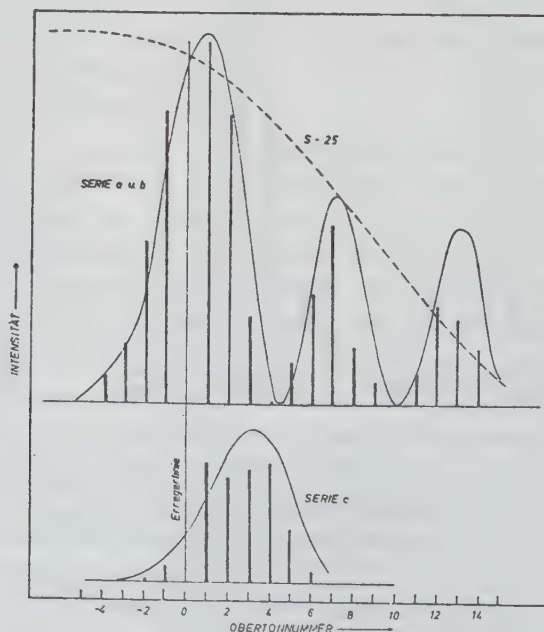


Fig. 26: Dublettintensitäten (korrigiert mit der spektralen Empfindlichkeit des verwendeten Multipliers (S-25) für die mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser erregte RF des Jodmoleküls. Senkrechte Striche: gemessene Dublettintensität, durchgezogene Linie: Rechnung mit den Programmen von ZARE /81/.

Die beiden Dubletts a und b sind demselben Schwingungsübergang zuzuordnen, da sie einen gemeinsamen Gang der Intensität in Abhängigkeit von der Oberton-Nummer haben, die den Hauptanteil im Übersichtsspektrum (s. Fig. 12) ausmacht. Das Dublett c konnte für alle Obertöne zwischen dem -2. und dem 6. Oberton beobachtet werden. Es hat einen von Dublett a und b verschiedenen Gang der Intensität (s. Fig. 26). Insbesondere liefert es den Hauptanteil der Intensität des 4. Obertons, wo die beiden anderen Dubletts fast verschwinden.

Zwischen dem 5. und dem 12. AS-Oberton war die Intensität der Obertöne so gering, daß eine spektrale Spaltbreite von ca. 5 cm^{-1} zum Nachweis erforderlich war, wobei die Banden nicht mehr aufgelöst wurden, und nur noch ein pauschaler Intensitätsgang registriert werden konnte (s. Zeile 2 (PI) in Tab. 8).

OTNr	-12	-11	-10	-9	-8	-7	-6	-5
PI	1.0	1.8	3.4	3.4	2.2	2.0	1.2	4.0
INT	0.2	1.6	5.1	8.2	6.3	1.14	0.56	4.0

Tab. 8: Pauschaler Intensitätsgang (PI) in Abhängigkeit von der Oberton-Nummer (OTNr) und die mit den Programmen von ZARE berechneten angepaßten Intensitäten (INT) für den 5. bis 12. AS-Oberton.

In Tab. 9 sind die für die beobachteten Dubletts ausgewählten Zuordnungen zusammengestellt:

Dublett	Übergang	cm^{-1} gerechnet	Abweichung (cm^{-1})	Dublett Abstand (cm^{-1})
a	3 - 8 (R 57)	14398.71	- 0.29	8.32
b	3 - 8 (P 48)	14398.62	- 0.38	7.03
c	2 - 7 (P 110)	14399.26	+ 0.61	16.16
d	4 - 8 (P 127)	14398.87	- 0.23	18.42
e	11 - 12 (R 124)	14398.29	- 0.71	17.75

Tab. 9: Zuordnungen für die mit dem Rubinlaser erregten RF-spektren des Joddampfes.

Mit diesen Zuordnungen konnte der Gang der Intensität in Abhängigkeit vom Oberton (s. Fig. 26) für Dublett a, b und c befriedigend wiedergegeben werden. Auch die relative Lage der

beobachteten Linien zueinander in Abhängigkeit von der Ober-ton-Nummer wird durch diese Zuordnungen erklärt. Das Dublett d, das nur bei der höchsten Leistungsstufe L4 des Rubinlasers in Erscheinung tritt, wurde zu wenig untersucht, als daß die Zuordnung in Tab. 9 mehr als ein naheliegender Vorschlag sein könnte. Er stützt sich auf das FPI-Spektrum des 1. Ober-tons (s. Fig. 27a), wo ein Dublett auftaucht, das als Dublett d

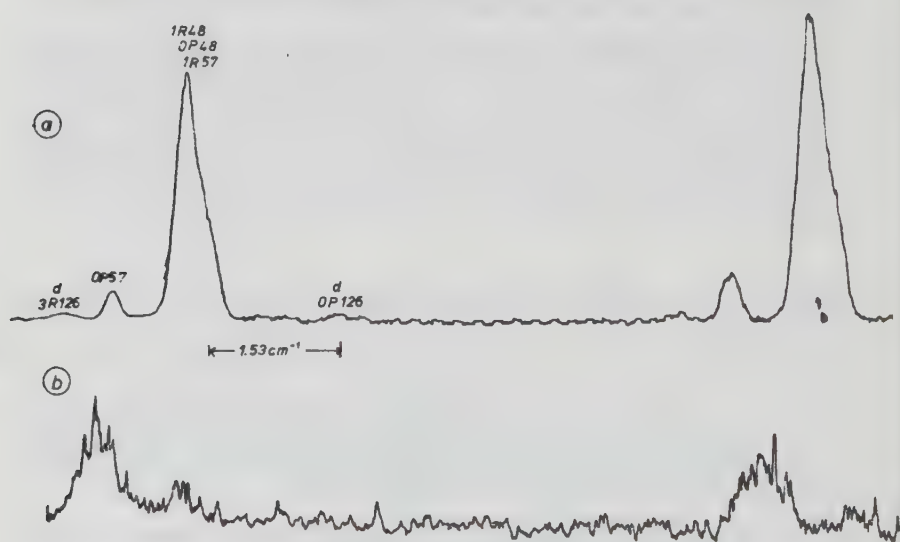


Fig. 27: FPI-Spektrum des ersten (a) und siebten (b) Ober-tons der RF des Jodmoleküls. Plattenabstand: $d = 0.0697$ cm, freier Spektralbereich: $f = 7.186$ cm⁻¹. Die 1. Ziffer vor den Indizierungen (PJ' oder RJ') bedeutet die relative Ordnungszahl (s. Kap. 3.2.4.). Zusammengehörige Dubletts haben das gleiche J'.

mit einem Dublett Abstand von 18.27 cm⁻¹ gedeutet werden kann. Diesem Dublett Abstand entspricht allerdings eine Rotations-quantenzahl $J' = 126$, wobei die Abweichung um 1 Quantenzahl von dem Wert in Tab. 9 bei dem hohen Wert von J' durchaus noch im Rahmen der Genauigkeit der Molekülkonstanten liegt. Der Abstand der P-Linie dieses Dubletts von 3 - 8 (R 57) ist nach Fig. 27a 1.53 cm⁻¹, was mit Fig. 25b in Einklang steht.

Der Übergang e in der letzten Zeile von Tab. 9 wurde hinzugefügt, um den Intensitätsgang zwischen dem 5. und 12. anti-Stokes-Oberton zu erklären. Der Vergleich der Zeilen 2 und 3 in Tab. 8 zeigt jedoch, daß noch andere Übergänge mit höherem v' zur Erklärung herangezogen werden müssen, für die jedoch noch keine Rechnungen durchgeführt wurden (s. Fig. 14). Diese Übergänge sind so schwach angeregt, daß sie im Übersichtsspektrum, Fig. 12, überhaupt nicht in Erscheinung treten und nur mit breitem Spalt nachgewiesen werden konnten, wie schon oben gesagt wurde.

Mit dem FPI wurden mit kleinem Plattenabstand ($d = 0.0697$ cm, $f = 7.186$ cm $^{-1}$) der 1. und 7. Oberton untersucht (s. Fig. 27a und Fig. 27b), und mit großem Plattenabstand ($d = 0.3965$ cm, $f = 1.26$ cm $^{-1}$) der 1. und 2. Oberton (s. Fig. 28 und Fig. 29). Um die erste Linie von links in Fig. 28 zu

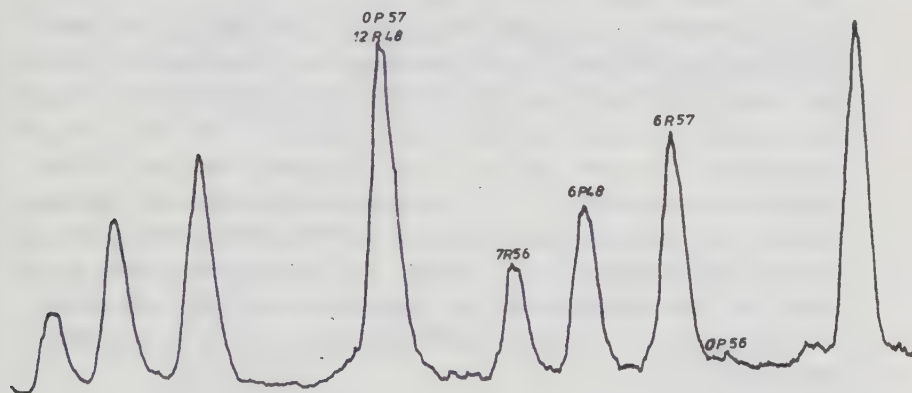


Fig. 28: FPI-Spektrum des 1. Obertones der RF des Jodmoleküls, bei großem Plattenabstand ($d = 0.3965$ cm, $f = 1.26$ cm $^{-1}$). Indizierungen wie in Fig. 27.

erklären, mußte angenommen werden, daß neben dem Übergang 3 - 8 (R 57) (Dublett a) auch noch der benachbarte Übergang 3 - 8 (R 56) angeregt ist. Diese Deutung wird allerdings dadurch wieder etwas in Frage gestellt, daß R 56 in Fig. 28 viel intensiver auftritt, als der Übergang P 56, welcher jedoch 7 Ordnungen des Interferometers von jenem entfernt

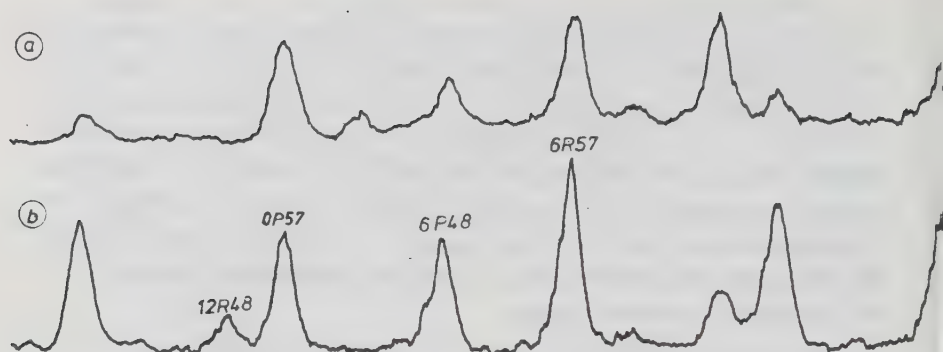


Fig. 29: FPI-Spektrum des 2. Obertons der RF des Jodmoleküls bei großem Plattenabstand ($d = 0.3965 \text{ cm}$, $f = 1.26 \text{ cm}^{-1}$). Verschiebung des Durchlaßmaximums der Vorzerlegung von 399 cm^{-1} (a) nach 408 cm^{-1} (b). Indizierungen wie in Fig. 27.

ist. Wie das simulierte Spektrum des 1. Obertons (s. Fig. 25c) zeigt, kann diese Anregung zweier benachbarter Linien auch bei einer spektralen Spaltbreite von 1 cm^{-1} unbemerkt bleiben. Bei dieser Simulation wurde auch für das Dublett b eine Anregung zweier benachbarter Rotationsübergänge P 48 und P 49 zugrunde gelegt, wobei jedoch in den FPI-Spektren nur die zur Rotationsquantenzahl $J' = 48$ gehörigen Dublettlinien gefunden wurden. Die übrigen Zuordnungen wurden bei den jeweiligen Linien in die Spektren eingetragen. Die Abweichungen der gerechneten von den experimentellen relativen Lagen der zugeordneten Linien im FPI-Spektrum, bezogen auf P 56, sind kleiner als 0.05 cm^{-1} .

5.3. Erregung mit dem Argon-Ionen-Laser (5145 Å)

Die Messungen der mit dem Argon-Ionen-Laser erregten RF-Spektren des Joddampfes wurden mit dem RSV-Doppelmonochromator und zum Teil auch mit dem FPI durchgeführt. Es lagen die schon in Kap. 5.1. erwähnten Absorptionsmessungen von STEINFELD u.a. /65/ und eine Arbeit von KROLL und SWANSON /36/ vor, auf die noch eingegangen werden soll.

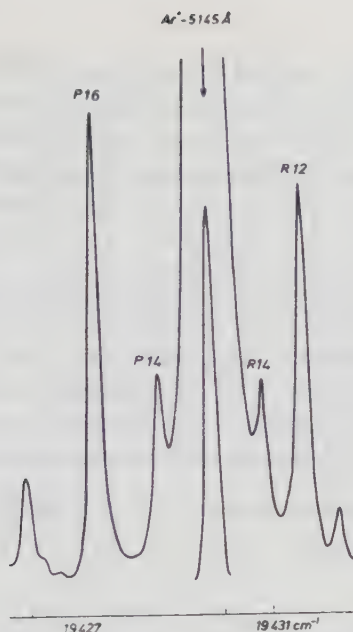


Fig. 30: RF-Spektrum des J_2 -Moleküls in der Umgebung der Laserlinie 5145 Å des Argon-Ionen-Lasers, aufgenommen mit dem Fabry-Pérot-Interferometer (Plattenabstand 0.696 mm). Die Erregerlinie wurde mit verringerter Empfindlichkeit registriert.

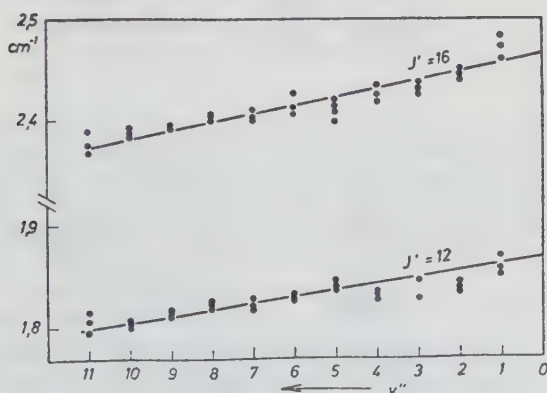


Fig. 31: Abhängigkeit der Dublett-Abstände der beiden RF-dubletts des Jodmoleküls bei Erregung mit dem Argon-Ionen-Laser (5145 Å). Die Meßpunkte stammen aus Fabry-Pérot-Messungen. Die durchgezogenen Linien wurden aus den Molekülkonstanten ($/28, 56/$) berechnet.

Es wurden im wesentlichen zwei Dubletts gefunden (s. Fig. 30), die wieder je eine Linie gemeinsam haben. Die beiden anderen Linien liegen links und rechts davon. Das langwelligere Dublett mit einem Dublettastand von ca. 2.5 cm^{-1} ist R-erregt, das kurzwelligere mit dem Dublettastand von ca. 1.8 cm^{-1} P-erregt.

In Fig. 31 ist der Gang der Dublettastände mit der Ober-ton-Nummer gezeigt. Die Meßpunkte stammen aus FPI-Messungen mit Plattenabständen von 1.0030 cm ($f = 0.4985 \text{ cm}^{-1}$) und 0.0696 cm ($f = 7.180 \text{ cm}^{-1}$). Es konnten nur Stokes-Töne beobachtet werden. Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich um einen von $v'' = 0$ ausgehenden Übergang handelt.

Die Rechnungen ergaben für die beiden Dubletts die Anregungsübergänge:

$$43 - 0 \text{ (R 16)}$$

$$\text{und } 43 - 0 \text{ (P 12)}.$$

Die beiden Werte von J' liegen jeweils um eine Quantenzahl höher als bei STEINFELD u.a. /65/. Sie sind jedoch durch die FPI-Messungen, Fig. 31, gut abgesichert. Fig. 32 zeigt diese

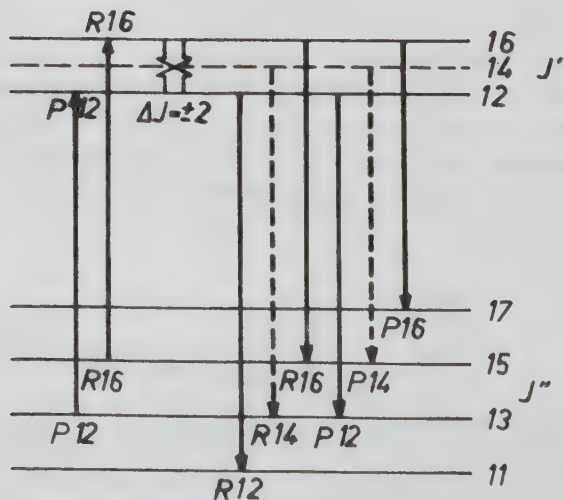


Fig. 32: Termschema zur Veranschaulichung der Anregungs- und Emissionsübergänge bei Anregung mit der Linie 5145 Å des Argon-Ionen-Lasers. Das gestrichelte eingezeichnete Niveau $J' = 14$ wird durch Stöße besetzt.

Übergänge im Termschema. Sie sind auch im Einklang mit Absorptionsmessungen /78/. Außer den drei starken Linien, die durch die Übergänge P 12, R 12, P 16 und R 16 entstehen, beobachtet man noch zwei schwächere Linien beiderseits der Erregerlinie, die von $J' = 16$ ausgehen. Dieses Rotationsniveau wird unter Berücksichtigung der Auswahlregel $\Delta J = \pm 2$ /77/ von $J' = 16$ und $J' = 12$ aus durch Stöße besetzt, und gibt Anlaß zu den beiden Übergängen P 16 und R 16, wie in Fig. 32 gezeigt.

Mit dem FPI konnte eine in Fig. 33 dargestellte Aufspaltung der den beiden Dubletts gemeinsamen Linie mit wachsender Oberton-Nummer beobachtet werden, die mit dem Spektrographen

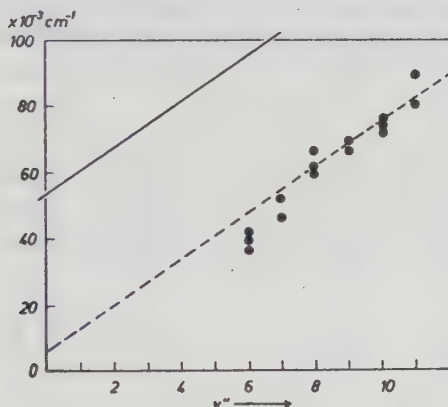


Fig. 33: Abhängigkeit der Aufspaltung der gemeinsamen Linie beider von $\text{Ar}^+ 5145 \text{ \AA}$ erregten Dubletts von v'' . Die durchgezogene Linie stellt das Ergebnis der Rechnung mit den Molekülkonstanten von LE ROY /38/ dar. Die gestrichelte Linie wurde gegenüber der durchgezogenen um -0.047 cm^{-1} parallel verschoben.

nicht sichtbar war, da sie für alle Obertöne unter 0.1 cm^{-1} lag. Das Ergebnis der Rechnung (s. Tab. 10) mit den Molekülkonstanten von LE ROY /38/ für den Grundzustand wurde in Fig. 33 als dünne Linie eingetragen. Die Verwendung der Molekülkonstanten von RANK und RAO /53/ ergibt innerhalb von 10^{-3} cm^{-1} das gleiche Ergebnis. Damit diese berechnete Linie

v''	P12	R16	R-P
0	19428.9165	19428.9703	0.0538
1	19215.6237	19215.6847	0.0609
2	19003.5659	19003.6339	0.0681
3	18792.7472	18792.8223	0.0751
4	18583.1735	18583.2557	0.0822
5	18374.8519	18374.9411	0.0892
6	18167.7904	18167.8866	0.0962
7	17961.9975	17962.1007	0.1032
8	17757.4826	17757.5927	0.1101
9	17554.2549	17554.3720	0.1171
10	17352.3245	17352.4486	0.1240
11	17151.7014	17151.8324	0.1310
12	16952.3959	16952.5339	0.1380

Tab. 10: Gang der Aufspaltung (R - P) der von der Linie 5145 Å des Ar⁺-Lasers erregten RF-Übergänge (P 12) und (R 16) des J₂-Moleküls in Abhängigkeit von v'' nach der Rechnung mit den Molekülkonstanten von LE ROY /38/ (s. auch Fig. 33).

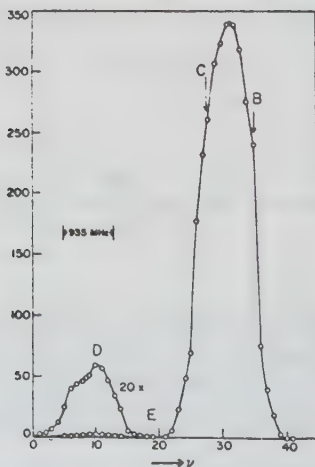


Fig. 34: Anregungsspektrum des 3. Obertons der RF des J₂-Moleküls als Funktion der longitudinalen Modennummer der Laserlinie 5145 Å des Argon-Ionen-Lasers. Bei B wird vorwiegend das Dublett mit $J' = 16$, bei C das mit $J' = 12$ angeregt. Bei D wird ein schwaches Dublett mit $J' = 54 \pm 1$ angeregt (935 MHz 0.0312 cm⁻¹). (Aus KROLL und SWANSON /36/.)

durch die Meßpunkte verlief, mußte sie um -0.047 cm^{-1} parallel verschoben werden (gestrichelte Linie in Fig. 33).

Auch KROLL und SWANSON /36/ kamen in ihrer oben erwähnten Arbeit zu dem Ergebnis, daß die beiden Linien P 12 und R 16 nicht zusammenfallen. Sie untersuchten das 'Anregungsspektrum' im Bereich der Laserlinie, indem sie verschiedene Longitudinalmoden des Lasers einzeln anschwingen ließen, und mit breitem Spalt die Gesamtintensität des 2. Obertons in Abhängigkeit von der Modennummer registrierten (s. Fig. 34). Es zeigte sich, daß sie mit verschiedenen Moden einmal vorwiegend das Dublett mit $J' = 12$, ein anderes Mal das Dublett mit $J' = 16$ anregen konnten, während jeweils das andere zurücktrat. Allerdings liegt nach den Abbildungen in /36/ (s. Fig. 34) die Linie R 16 auf der Seite der höheren Wellenzahlen, anders als der Ordinatenabschnitt der gestrichelten Linie in Fig. 33 vermuten läßt. Diese Tatsache zwingt dazu, von der durch die Molekülkonstanten gegebenen Steigung der Geraden in Fig. 33 abzugehen, und von einem negativen Ordinatenabschnitt aus eine Gerade mit größerer Steigung zu wählen. Allerdings deutet ja der Gang der Meßpunkte in Fig. 33 selbst auf eine größere Steigung hin, die einen Ordinaten-

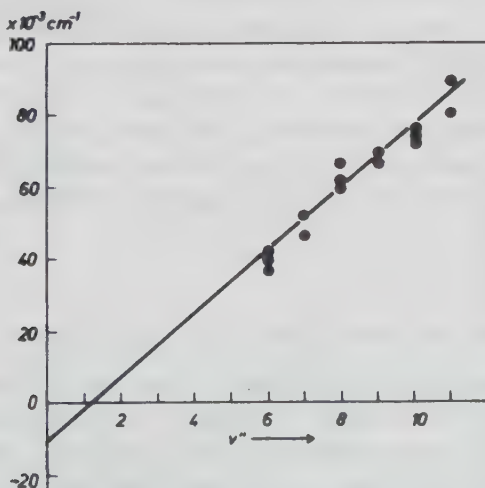


Fig. 35: Aufspaltung der gemeinsamen Linie der beiden von $\text{Ar}^+ 5145 \text{ \AA}$ erregten Dubletts in Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl v'' (vgl. Fig. 30). Die durchgezogene Linie wurde mit Berücksichtigung des Anregungsspektrums (Fig. 34) gezeichnet.

abschnitt von ca. -0.01 cm^{-1} ergibt (s. Fig. 35). Aus Fig. 34 läßt sich die diesem Ordinatenabschnitt zugrundeliegende Aufspaltung nicht ohne weiteres ablesen, da sie wesentlich kleiner ist, als die Halbwertsbreite der Rotationslinien, und diese selbst ein unsymmetrisches Profil besitzen. Eine Aufspaltung von 0.01 cm^{-1} steht jedoch auch mit Fig. 34 in Einklang. Aus den Gln. (8) und (9) ergibt sich für die Aufspaltung von R 16 und P 12 in Abhängigkeit von v'' nach kurzer Rechnung

$$(\Delta v)_{v''} = (v_{P12} - v_{R16})_{v''} = 116(B'_{L3} + 428D'_{L3}) - 58(B'_v + 422D'_v) \quad (30)$$

Man sieht sofort, daß die falsche Steigung der gerechneten Linie in Fig. 33 nur durch die Rotationskonstanten B'_v und D'_v des Grundzustandes bedingt ist, insbesondere durch die in v'' linearen Glieder mit α''_e und β''_e (Gl. (4) und Gl. (5)), während die systematisch zu großen, gerechneten Aufspaltungswerte ihre Ursache sowohl in den Molekülkonstanten des Grund- als auch des angeregten Zustandes haben können. Dieses experimentelle Ergebnis müßte bei der Aufstellung eines neuen Satzes von Molekülkonstanten berücksichtigt werden.

KROLL und SWANSON /36/ finden im Anregungsspektrum ausserdem noch einen dritten absorbierenden Übergang, jedoch um einen Faktor 10^{-2} schwächer (in Fig. 34 mit D bezeichnet), für den sie $J' = 54 \pm 1$, $v' = 64$ oder 63 und $v'' = 2$ angeben. Die zugehörigen RF-Dubletts sind jedoch so schwach, daß sie in unseren Spektren nicht von anderen unterschieden werden können, die, ähnlich wie $J' = 16$, durch Stöße angeregt sind.

5.4. Erregung mit dem Argon-Ionen-Laser (5017 Å)

Bei Erregung mit dem Argon-Ionen-Laser ($\lambda = 5017.16 \text{ Å}$, $\nu = 19926.04 \text{ cm}^{-1}$, /67/) konnten 26 Stokesbanden beobachtet und mit dem RSV-Doppelmonochromator gemessen werden. Fig. 36 zeigt als Beispiel den 2. Oberton. Jede Bande besteht aus einem Dublett. Zwei weitere Dubletts sind schwächer angeregt.

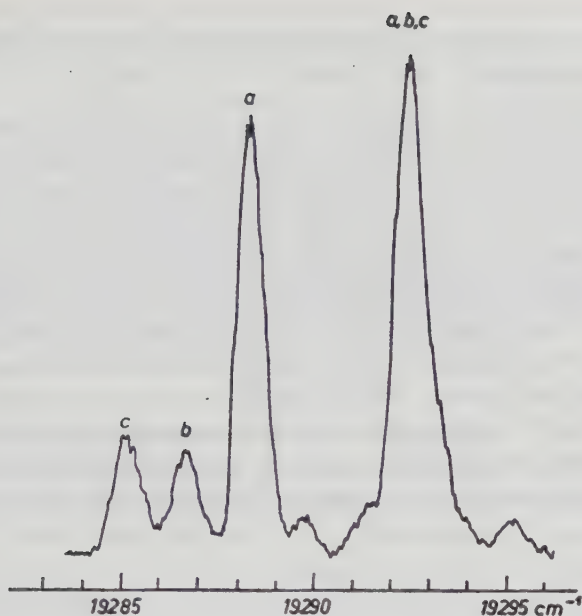


Fig. 36: Spektrum des 3. Obertons der mit der Linie 5017 Å des Ar⁺-Lasers erregten RF des Joddampfes. Das Spektrum wurde mit einer spektralen Spaltbreite $s = 1 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

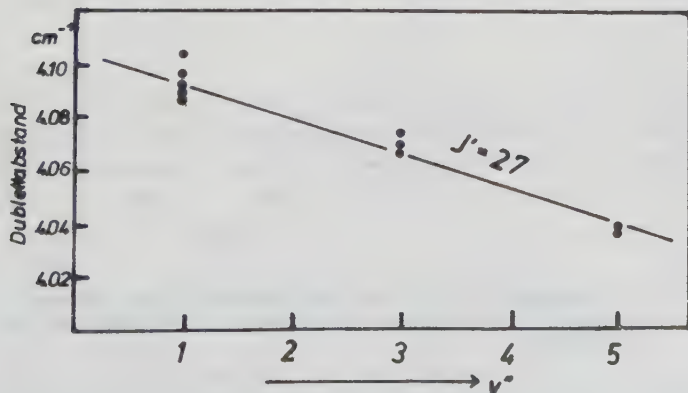


Fig. 37: Dublett Abstand als Funktion der Schwingungsquantenzahl v'' für das mit der Linie 5017 Å des Ar⁺-Lasers erregte Dublett. Die Meßwerte wurden mit dem Fabry-Pérot-Interferometer gewonnen.

Im AS-Bereich wurden keine RF-Dubletts gefunden (s. auch /27/). Dies zeigt, daß wahrscheinlich alle Übergänge von $v'' = 0$ ausgehen.

Für das stärkste Dublett wurde die Abhängigkeit des Dublett Abstandes von der Oberton-Nummer mit dem FPI gemessen und in Fig. 37 dargestellt. Hieraus ergibt sich eindeutig $J' = 27/24/$. Mit dem FPI konnte auch eine Messung in der Umgebung der Laserlinie durchgeführt werden. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß es sich um einen R-Übergang handelt. Der Gang der Dublettintensitäten mit der Oberton-Nummer ist in Fig. 38 dargestellt. Leider war eine Zuordnung zu einem bestimmten v' nicht möglich, da der Übergang nur ca. 100 cm^{-1} unterhalb der Dissoziationsgrenze liegt, wo die bekannten Molekülkonstanten versagen. Auch eine Intensitätsberechnung unter diesen Bedingungen ist wenig sinnvoll.

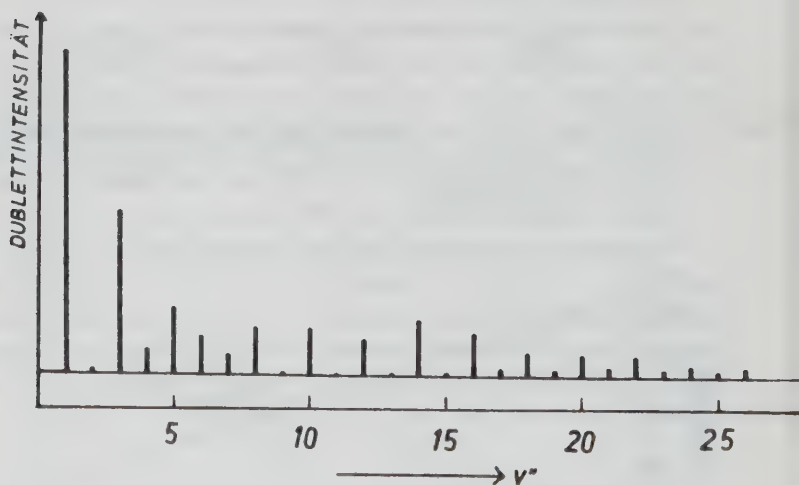


Fig. 38: Abhängigkeit der Dublettintensitäten für das mit dem Ar⁺-Laser (5017 Å) erregte RF-Spektrum des Joddampfes von v'' .

Die beiden schwächeren Dubletts b und c konnten mit dem FPI nicht vermessen werden. Aus Fig. 36 entnimmt man für diese die Dublett Abstände von ca. 5.9 und 7.4 cm^{-1} ($v'' = 3$),

was nach Gl. (12) die Rotationsquantenzahlen $J' = 39 \pm 2$ und $J' = 50 \pm 2$ ergibt. Neuerdings haben LEWENSON und SCHAWLOW /39/ eine Zuordnung für das stärkere Dublett a veröffentlicht, die mit unserer übereinstimmt. Sie geben darüber hinaus für v' den Wert 62 an. Dies Ergebnis wurde aus Bandenkopf-Daten von BROWN /8/ gewonnen. Auch YEE und MILLER /78/ geben diese Zuordnung für das stärkere Dublett an. Ihre Zuordnungen beruhen auf Messungen des Absorptionsspektrums in der Umgebung der Laserlinie. Für eines der beiden schwächeren Dubletts (b) wird in /78/ die Zuordnung

$$64 - 0 \text{ (R 40)}$$

angegeben. Dort wurde auch ein RF-Spektrum des 1. Obertons veröffentlicht (s. Fig. 39), in dem dieses Dublett (b) viel stärker angeregt ist, als in Fig. 36. Dies ist wahrscheinlich durch eine breitere oder verschobene Laserlinie, hervorgerufen durch andere Betriebsbedingungen ihres Lasers (Resonatorlänge, Resonatorgüte etc.) bedingt. Das zweite schwächere Dublett (c) ist hingegen in Fig. 39 nicht eindeutig erkennbar.

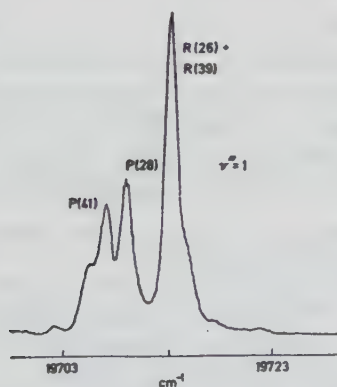


Fig. 39: Spektrum des 1. Obertons der RF des Jodmoleküls, erregt mit der Linie 5017 Å des Ar⁺-Lasers. (Aus YEE und MILLER /78/.)

5.5. Erregung mit dem Kryptonlaser (5682 Å)

Den Berechnungen des mit dem Kryptonlaser erregten RF-Spektrums des Jod-Dampfes lagen die Messungen von K. SAKURAI und BROIDA /60/ zugrunde. Diese Autoren fanden vor allem drei Dublettserien a, b und c mit den Dublettabständen von ungefähr (about) 18.8, 5.8 und 15 cm^{-1} . Serie a ist R-erregt, Serie b P-erregt, und Serie c ebenfalls P-erregt. Die von den Autoren vorgeschlagenen Zuordnungen sind in Tab. 11 aufgeführt. Obwohl die Zuordnung $v' = 21$ und $v'' = 1$ die Lage

Serie	v'	v''	J'	Err.
a	26 (21)	3 (1)	125 $\pm$ 2	R
b	16	0	38 $\pm$ 1	P
c	17	0	100 $\pm$ 3	P

Tab. 11: Die von K. SAKURAI und BROIDA /60/ vorgeschlagenen Zuordnungen für die mit dem Krypton-Laser erregten RF-Spektren des Jod-Dampfes.

und die Dublettabstände der Linien von Serie a gut wiedergibt, wurde die Zuordnung $v' = 26$ und $v'' = 3$ von den Autoren vorgezogen, da 3 AS-Dubletts mit den Dublettabständen dieser Serie gefunden wurden. Fig. 40 gibt das in /60/ veröffentlichte Spektrum wieder. Diese Messungen wurden innerhalb des Laserresonators in einer Küvette mit BREWSTER-Fenstern durchgeführt. Die Autoren berichten übrigens von insgesamt 6 mit breitem Spalt (5 cm^{-1}) beobachteten AS-Gruppen und wenigstens 39 Stokes-Gruppen, für die jedoch außer den oben genannten keine Meßwerte vorliegen.

In Tab. 12 sind die mit den vorhandenen Molekülkonstanten /38, 65/ berechneten Übergänge aufgeführt, die in einer Umgebung von 0.5 cm^{-1} um die Laserlinie liegen. Wie aus dieser Tabelle 12 zu ersehen ist, ist die niedrigste vorkommende Schwingungsquantenzahl $v' = 17$. Die in /60/ gegebene Zuordnung $v' = 16$ für die Serie b erscheint deshalb fragwürdig, weil die mit den Molekülkonstanten berechnete Bandkante des Übergangs 0 - 16 bei 17516 cm^{-1} liegt /46/, so daß die Laser-

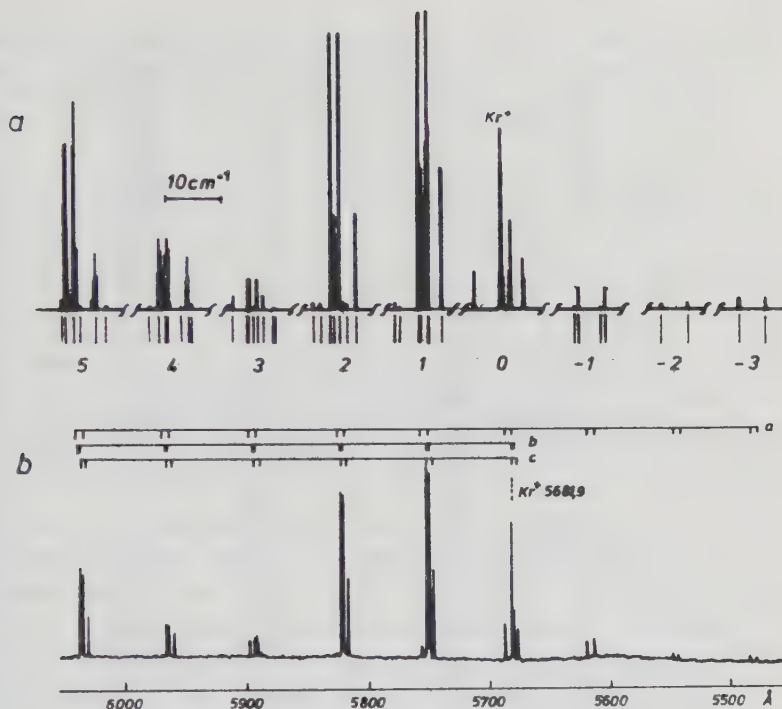


Fig. 40: Simuliertes (a) und von SAKURAI u. BROIDA /60/ gemessenes (b) Spektrum der mit dem Kr^+ -Laser erregten RF des Joddampfes. Der Maßstab des simulierten Spektrums wurde zur Demonstration der Auflösung gedehnt, wobei die Zwischenräume zwischen den Obertönen ausgelassen wurden. Zusammengehörige Obertöne in den beiden Spektren wurden untereinandergezeichnet.

frequenz (17595 cm^{-1}) nicht absorbiert werden kann, da bei einer rotabschattierten Bande die Energie der Übergänge mit wachsender Rotationsquantenzahl abnimmt /18/.

Aus der Tab. 12 bieten sich jedoch unter den Übergängen mit $v'' = 0$ und P-Erregung nach ihren Dublettabständen für die Serien b und c die Zuordnungen 17 - O (P 37) und 18 - O (P 96) mit den Dublettabständen 5.6 und 14.4 cm^{-1} an. Wie ein Blick auf Fig. 40a zeigt, gibt das mit diesen Werten

	ν'	ν''	J'	Δ	DUB
p	17	0	37	0.2	5.60
p	17	0	44	-0.1	6.64
p	18	0	96	-0.4	14.38
p	19	0	129	0.2	19.26
p	20	1	88	-0.3	13.15
p	21	1	117	-0.2	17.43
p	21	1	123	0.0	18.31
p	22	2	61	0.3	9.11
p	22	2	67	0.4	10.00
p	24	3	23	0.3	3.47
p	24	3	24	-0.4	3.62
p	24	3	29	0.3	4.36
p	24	3	30	-0.4	4.51
p	25	3	81	0.3	12.03
p	25	3	87	-0.2	12.91
p	26	3	117	-0.5	17.31
p	27	4	51	-0.3	7.58
p	28	4	89	0.4	13.16
p	29	4	114	0.1	16.82
p	30	4	133	0.3	19.59
p	30	5	63	-0.5	9.32
p	33	5	133	0.3	19.53
p	33	6	58	-0.4	8.56
p	35	6	103	-0.3	15.11
p	37	6	136	0.1	19.90
p	36	7	39	0.4	5.76
p	37	7	68	0.2	9.98
p	37	7	73	-0.4	10.71
p	39	7	104	0.3	15.21
p	40	8	40	0.3	5.89

Tab. 12: Mögliche Zuordnungen für die mit der Linie 5682 Å des Kr^+ -Lasers erregten RF-Serien. Δ bedeutet den Abstand von der Laserlinie (17593.8 cm^{-1}) in cm^{-1} , DUB den Dublettastand. Die ausgewählten Zuordnungen wurden unterstrichen.

simulierte Spektrum den Intensitätsverlauf von Fig. 40b in Bezug auf Serie b und c gut wieder. Dies spricht für die Richtigkeit der getroffenen Zuordnung.

Schwieriger verhält es sich schon mit der R-erregten Serie a mit dem Dublettastand 18.8 cm^{-1} . Diese Serie ist sechsmal schwächer angeregt als Serie b. Es treten in Fig. 4 überhaupt nur der 1. und 3. Oberton und drei AS-Töne in Erscheinung, außerdem der Satellit der Erregerlinie, der die größte Intensität besitzt. Wegen der drei AS-Töne bietet

sich zunächst einmal die Zuordnung 26 - 3 (R 117) aus Tab. 12 an, die in /60/ vorgezogen wurde. Aus Tab. 13 (1. Zeile) ist zu sehen, daß schon der Intensitätsverlauf der drei AS-Töne

OT	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3
26 - 3	16	17	5	33	0	44	12	39	100
21 - 1	140	0	215	95	70	455	290	-	-
Summe	156	17	220	128	70	499	302	39	100

Tab. 13: Berechnete Dublettintensitäten der Serien 26 - 3 und 21 - 1 aus Fig. 14 (die Werte für (21 - 1) wurden mit einem Anpassungsfaktor 5 multipliziert). Die letzte Zeile gibt den resultierenden Intensitätsverlauf wieder. (Erklärung s. Text.)

nicht richtig wiedergegeben wird. Der AS-Grundton müßte viel stärker sein, ebenso auch der 3. Oberton. Dies läßt sich beheben, wenn man annimmt, daß Serie a aus zwei verschiedenen, bisher nicht aufgelösten Dublettserien besteht, die fast die gleiche Rotationsquantenzahl J' besitzen, so daß man bei der geringen Intensität der Linien bisher nicht bemerkt hat, daß sie aus zwei Komponenten bestehen. Als zweite Komponente bietet sich in Tab. 12 der Übergang 21 - 1 (R 123) an, den K. SAKURAI und BROIDA wegen der drei gemessenen AS-Töne fallen ließen. Die beiden Zuordnungen stimmen in den Rotationsquantenzahlen ungefähr überein. Außerdem ist jetzt, wie Tab. 13 (2. u. 3. Zeile) zeigt, das Erscheinen des 3., 1., 0. und -1. Obertons von Serie a erklärt. Der Faktor 5, mit dem die Intensitätswerte von $v' = 21$ multipliziert wurden, ist so gewählt, daß die Intensitätsverhältnisse auf der AS-Seite optimal wiedergegeben werden. Er bedeutet, daß die Serie 21 - 1 fünfmal stärker angeregt ist als die Serie 26 - 3, was zum Teil von der geringen Absorption beim Übergang 26 - 3 (s. Fig. 14) herrührt, zum anderen Teil aber dadurch erklärt werden muß, daß der Übergang 26 - 3 auf der Flanke der Laserlinie liegt. Die Simulation (s. Fig. 40a) unter den obigen Bedingungen zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment (Fig. 40b). In Tab. 14 sind die neuen

	v'	v''	J'
a	21	1	R 123 $\pm$ 2
	26	3	R 117 $\pm$ 2
b	17	0	P 37 $\pm$ 1
c	18	0	P 96 $\pm$ 1

Tab. 14: Zuordnungen für die von K. SAKURAI und H.P. BROIDA gemessenen RF-Spektren des Jodmoleküls bei Erregung mit der Linie 5682 Å des Kryptonlasers.

Zuordnungen noch einmal zusammengestellt. Es wurden dabei die berechneten Rotationsquantenzahlen angegeben, obwohl sie von den in /60/ angegebenen (s. Tab. 11) abweichen. Inzwischen sind auch Ergebnisse von Absorptionsmessungen veröffentlicht worden /78/, die für Serie b und c unsere Zuordnungen bestätigen. Die Serie a wird dort allerdings nicht erwähnt. Außerdem sind die J' -Werte in /78/ um eine Einheit niedriger als in Tab. 14.

6. Messungen und Rechnungen am Brommolekül

6.1. Messungen bei Erregung mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser

Am Brommolekül wurden nur Messungen mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser (s. Kap. 3.2.3.) durchgeführt. Dieser Fall interessierte vor allem deshalb, weil hier nach KIEFER /33, 34/ RF und Resonanzramaneffekt gleichzeitig zu beobachten sind. Bei einer spektralen Spaltbreite von 4 cm^{-1} wurden drei AS- und 5 Stokes'sche Obertöne gemessen. Fig. 41 zeigt in der oberen Reihe eine Übersicht. Die abgebildeten Spektre wurden bei einer Küvettentemperatur von 96°C aufgenommen. Jeder Oberton setzt sich aus einer Vielzahl von Dubletts zusammen, die mit der benutzten spektralen Spaltbreite allerdings nicht aufgelöst werden konnten.

Neben den RF-Banden konnten auch Ramanbanden gefunden werden. Dazu mußte allerdings die RF durch Zugabe von 1 at Krypton teilweise gelöscht werden. Fig. 42 zeigt die Ramanbanden zusammen mit den nach der Löschung übrig bleibenden

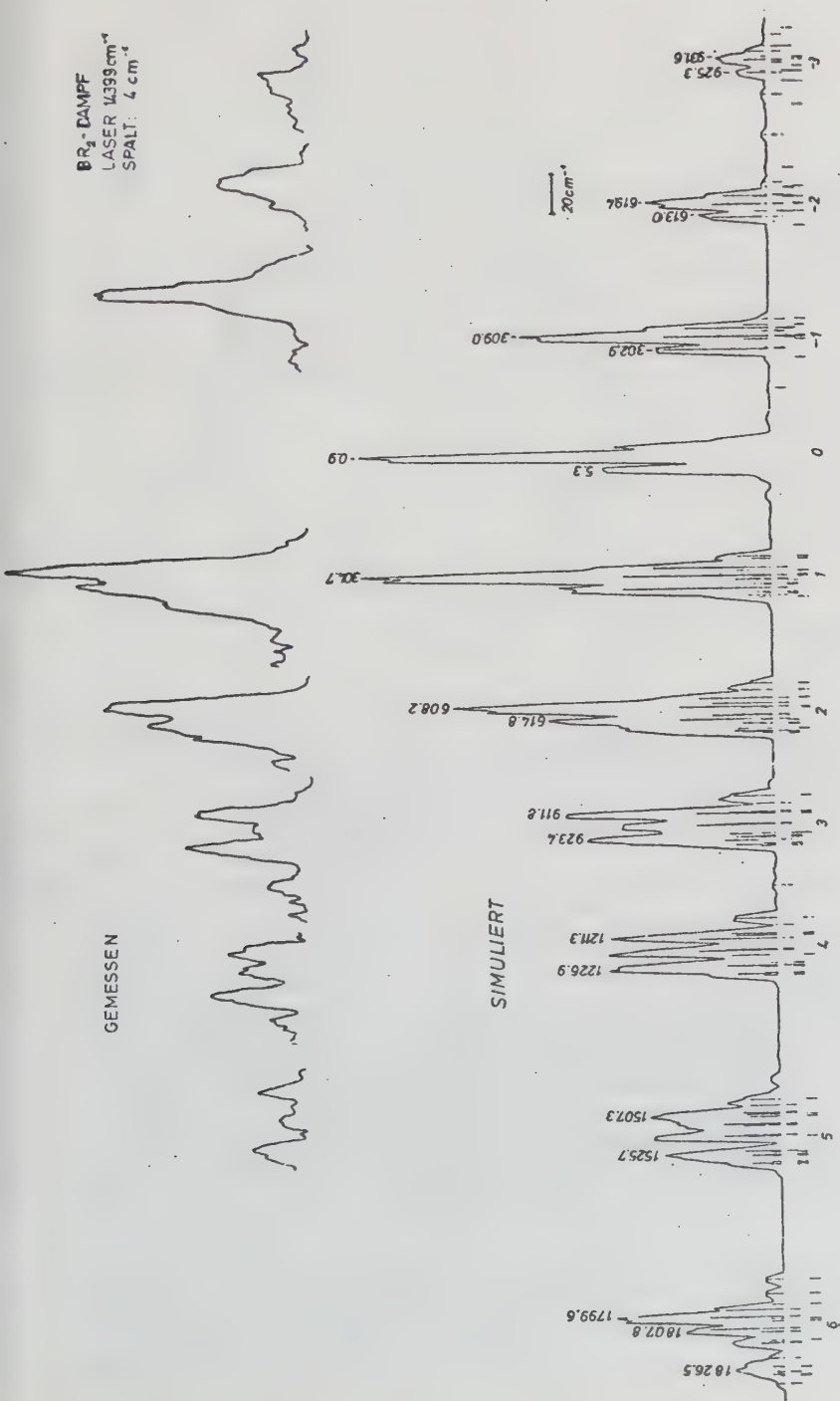


Fig. 41: Übersicht über die computersimulierten (unten) und gemessenen (oben), mit Hilfe des quasikontinuierlichen Rubinlasers erzeugten Resonanzfluoreszenzspektren des Bromdampfes.

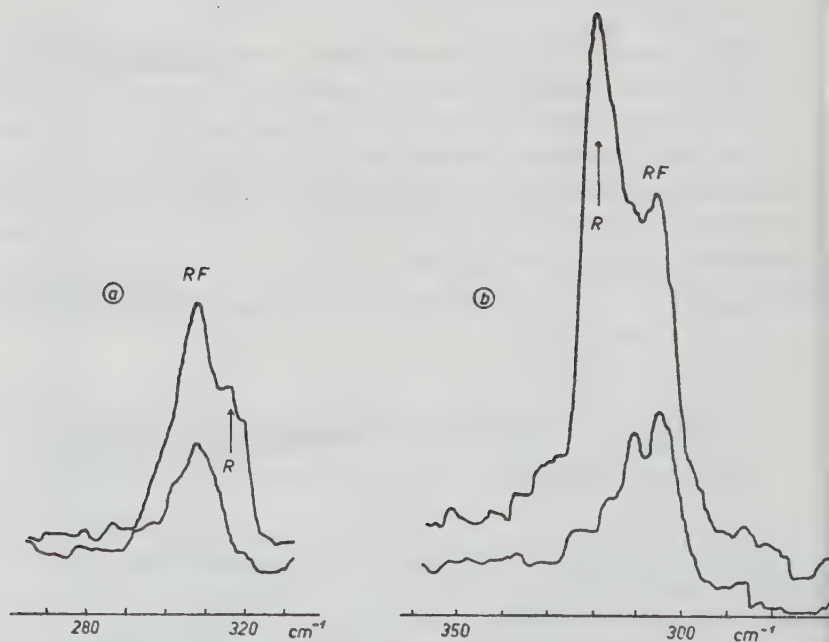


Fig. 42: Spektrum des AS-Grundtones (a) und des Stokeschen Grundtons (b) der mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser erregten Resonanzstrahlung des Bromdampfes. Zur Bestimmung des Depolarisationsgrades ρ wurde je ein Spektrum mit senkrechter und waagrechter Analysatorstellung übereinandergezeichnet. R bedeutet Ramanbande, RF bedeutet Resonanzfluoreszenzbande.

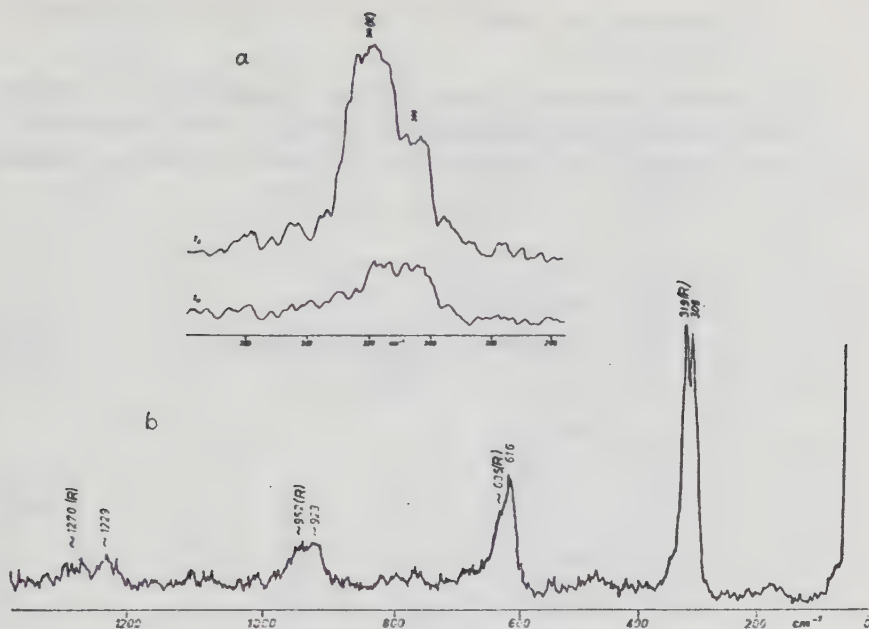


Fig. 43: RF-Spektrum von Br_2 (ca. 150 Torr) Löschgas: 1 at Krypton, Spaltbreite: $s = 10 \text{ cm}^{-1}$. Die mit (R) bezeichneten Banden wurden als Resonanzramanbanden gedeutet.
 a) Depolarisationsgradmessung am 1. Oberton
 b) Übersichtsspektrum.
 (Aus /43/.)

RF-Banden. Die Unterscheidung erfolgte durch Messungen des Depolarisationsgrades. Es ergab sich ein Depolarisationsgrad von höchstens $\rho = 0.25$ für die Ramanbanden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Messungen von KIEFER /34/ (s. Fig. 43a). Im Gegensatz zu diesen Messungen /34/ (s. Fig. 43b) konnten jedoch trotz gesteigerter Meßempfindlichkeit bei einer Spaltbreite $s = 4 \text{ cm}^{-1}$ außer dem Stokes'schen und dem AS-Grundton keine Raman-Obertöne gefunden werden. Auch eine Wiederholung der Messung mit einer Spaltbreite von 10 cm^{-1} , wie sie von Kiefer benutzt wurde, und die durchaus geeignet wäre, schwache breite Ramanlinien von stärkeren RF-Linien zu trennen, erbrachte das gleiche Ergebnis.

6.2. Erklärung der gleichzeitig mit der RF auftretenden Ramanbanden

Anhand der Potentialkurven des Brommoleküls im Grundzustand und in zwei angeregten Zuständen wird im folgenden eine Erklärung der gleichzeitig mit der Fluoreszenz beobach-

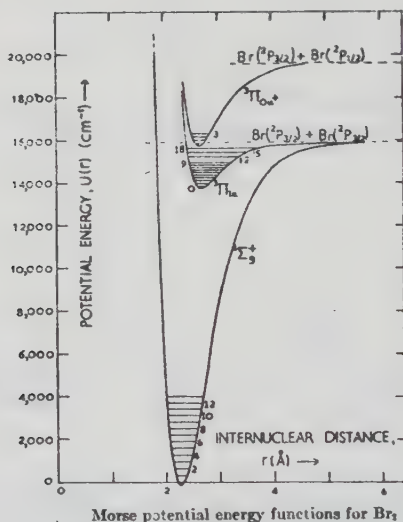


Fig. 44: Potentialkurven des Brommoleküls (aus /11/).

teten Ramanbanden gegeben. Der erste mögliche Absorptionsübergang in den elektronischen ${}^3\Pi_{gu}^+$ -Zustand (B-Zustand) für die Wellenlänge 6943 Å des Rubinlasers geht von der Rotationsquantenzahl $v'' = 5$ des Grundzustandes aus. Für Rotationsquantenzahlen $v'' < 5$ sind nur Übergänge in den elektronischen ${}^3\Pi_{gu}$ -Zustand (A-Zustand) möglich, die nach /11/ eine sehr kleine Übergangswahrscheinlichkeit besitzen. Aber auch die Übergänge in den B-Zustand (s. Tab. 15) führen zu relativ geringen Fluoreszenzintensitäten, da der Boltzmannfaktor für die Niveaus $v'' \geq 5$ bei $T = 370^\circ\text{K}$ nicht größer als $1.15 \cdot 10^{-3}$ ist. So ist es zu erklären, daß die RF-Spektren bei Erregung mit dem Rubinlaser schwach genug sind, um die gleichzeitige Beobachtung der Ramanbanden zu erlauben. Für die Entstehung der Ramanbanden sind vor allem die stärker besetzten Niveaus des Grundzustandes mit $v'' < 5$ verantwortlich.

	ν'	ν''	J	$\Delta\nu$	P	R	$R-P$
$^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}$	1	5	22	-3	14398,4	14405,5	7,1
	3	6	27	-3	14399,4	14407,0	8,6
	3	6	34	3	14385,2	14399,0	10,8
	5	7	22	4	14399,1	14406,0	7,0
	10	9	61	3	14399,0	14417,9	18,9
$^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$	3	6	4	3	14399,0	14400,4	1,4
	3	6	5	-1	14398,5	14400,4	1,8
	3	6	11	4	14395,4	14399,1	3,7
	3	6	12	0	14394,7	14398,7	4,0
	3	6	13	-4	14393,9	14398,3	4,3
	8	8	66	1	14395,8	14419,8	21,0
	10	9	53	3	14399,0	14415,8	16,9
	1	5	10	3	14399,0	14402,3	3,3
	1	5	11	-3	14398,4	14402,0	3,6
	1	5	18	0	14392,8	14398,7	5,9
$^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$	3	6	18	2	14398,9	14404,7	5,8
	3	6	25	4	14391,0	14399,1	8,1
	5	7	12	0	14396,7	14402,6	3,9
	5	7	19	-1	14392,5	14398,6	6,1
	10	9	63	-1	14378,8	14398,6	19,8

Tab. 15: Die bei der Simulation (Fig. 41) erhaltenen Zuordnungen $\nu' - \nu''$ (J') für die mit dem quasikontinuierlichen RF des Rubinlaser erregte RF des Br_2 -Moleküls. Die Koinzidenz des P- oder R-Überganges mit der Laserlinie wurde durch Unterstreichen gekennzeichnet. In der 4. Spalte wurde die Abweichung $\Delta\nu$ der Laserlinie vom absorbierenden Übergang L-P bzw. L-R in Zehntelwellenzahlen angegeben. Die letzte Spalte enthält den Dublett Abstand für den O. Oberton.

Die Raman-Zwischenniveaus für $\nu'' \geq 5$ liegen im Bereich der möglicherweise durch Absorption des Laserlichts gleichzeitig schwach angeregten Rotationsschwingungsterme des A-Zustandes. Hier liegt also ein bisher noch nicht beobachteter Fall eines Resonanz-Ramaneffektes vor, bei dem der Zwischenniveaubereich zwischen diskrete Rotations-Schwingungsterme eingebettet ist. Diese 'Resonanznähe' reicht jedoch sicher nicht zur Erklärung der beobachteten Ramanintensität aus, da wie schon gesagt die Übergangswahrscheinlichkeit vom A-Zustand in den Grundzustand sehr gering ist. Ausschlaggebender wird demnach die unmittelbare Nähe des Potentialminimums des B-Systems sein. Einen dritten Beitrag zur Ramanintensität liefert die

Absorption ins Kontinuum des A-Systems für Ausgangsniveaus $v \geq 5$, die nach /27/ Anlaß zu einem Resonanzramanspektrum mit zahlreichen Obertönen geben könnte. Jedoch weist die Tatsache, daß keine Obertöne gefunden werden konnten, darauf hin, daß dieser Prozeß wegen sehr kleiner Boltzmann-faktoren nicht sehr ins Gewicht fällt. Gleichzeitig erscheint es fraglich, ob bei Anregung in intensitätsschwachen Teilen des diskreten Absorptionsspektrums in der gleichen Weise Ramanobertöne entstehen wie bei Anregung im Kontinuum. Dennoch muß man wohl die Bezeichnung RRE auch in diesem Falle beibehalten, da die Anregung in einer Absorptionsbande stattfindet.

6.3. Berechnung der Umkehrpunkte und FC-Faktoren mit den Programmen von ZARE

Das Bromatom existiert in Form zweier Isotopen: ^{79}Br mit dem Atomgewicht 78.9183 und ^{81}Br mit dem Atomgewicht 80.91 ($^{12}\text{C} = 12$), mit den Häufigkeiten 50.5 und 49.5 %. Es gibt also drei Molekülarten $^{79}\text{Br}_2$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ und $^{81}\text{Br}_2$ mit den Häufigkeiten ca. 1 : 2 : 1. Für diese drei Molekülarten sind die Molekülkonstanten nach COXON /14/ in Tab. 16 zusammengestellt. Außerdem sind die Molekülkonstanten für das ^{37}Cl -System (A-System) mit aufgeführt, obwohl dieses bei den folgenden Berechnungen nicht weiter berücksichtigt wird.

Zur Kontrolle der Güte von Molekülkonstanten und zur Auffindung von Druckfehlern wurde mit dem Programm BANURS (s. Anhang 7) aus diesen Molekülkonstanten ein Feld von Bandenköpfen für verschiedene (v' , v'')-Wertepaare berechnet, und, wo möglich, mit gemessenen Daten verglichen (s. z.B. Tab. 17).

Die Berechnung der Umkehrpunkte für den X- und den B-Zustand des $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ -Moleküls wurde mit den Molekülkonstanten von COXON (s. Tab. 16) für $v' = 0 \dots 11$ und $v'' = 0 \dots 15$ durchgeführt. Die mit dem Programm RKR erhaltenen Umkehrpunkte sind in Tab. 18 aufgeführt. Zur Berechnung dieser Umkehrpunkte wurden 8.2 Sekunden benötigt.

	$^{79}\text{Br}_2$		$^{79}\text{Br } ^{81}\text{Br}$		$^{81}\text{Br}_2$		$^{79}\text{Br}_2$
	B'	X''	B'	X''	B'	X''	A'
T_0	15902.51		15902.51		15902.51		13903
ω_e	167.55	325.29	166.52	323.28	165.47	321.25	153
$\omega_e x_e$	1.625	1.072	1.605	1.059	1.584	1.046	2.7
$-10^3 \omega_e x_e$	1.0	0.260	0.98	0.255	0.96	0.250	1.5
$\omega_e z_e$							
$10^3 B_e$	5.9579	8.2121	5.8846	8.1110	5.881	8.0096	5.815
$10^3 \alpha_e$	4.868	3.223	4.778	3.164	4.689	3.105	3.935
$-10^5 \gamma_e$	0.652	0.088	0.63	0.086	0.61	0.084	4.15
$-10^6 D_e$	3.09	2.095	3.01	2.042	2.94	1.992	4.9
$-10^9 \rho_e$							1.4

Tab. 16: Molekülkonstanten des $^4\Sigma_g^+$ -Zustandes (X'') sowie des $^3\Pi_{gu}$ (A')- und $^3\Pi_{gu}^+$ (B')-Zustandes des Brommoleküls. Die Werte in der letzten Spalte stammen aus /11/, die übrigen aus /14/.

Das Programm SCHR wurde viermal für je drei Werte von v' zwischen $v' = 0$ und $v' = 11$ gestartet. Die bei dieser Rechnung erhaltenen FC-Intensitäten in Quanten/sec sind in Tab. 19 zusammengestellt. Jeder Lauf von SCHR benötigte 55 Sekunden, insgesamt wurden also für die Berechnung der Werte in Tab. 19 220 Sekunden Rechnerkernzeit benötigt.

λ Å	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
15823.99	15902.84	15183.83	14866.97	14552.28	14239.76	13929.49	13621.41	13315.57	13011.97	12710.63	12411.58	12114.82	11820.36	11528.24
											12408.50	12109.50	11820.10	11528.10
											2.18	2.62	-2.10	-1.6
15987.27	15906.12	15347.10	15030.25	14715.56	14403.06	14092.77	13784.69	13478.86	13175.23	12873.91	12574.86	12278.09	11983.64	11691.51
								3.44	2.45	.91	-1.14	-6.61	-16	2.81
16147.25	15926.10	15307.08	15190.23	14875.54	14563.04	14252.75	13944.67	13638.82	13335.23	13033.89	12734.84	12438.07	12143.62	11851.49
								13439.70	13138.00	13033.90	12735.80	12438.00	12143.60	11851.40
								-1.88	.43	-0.01	1.04	2.67		
16303.87	15982.72	15663.71	15346.85	15032.17	14719.87	14409.37	14101.29	13792.65	13491.85	13190.52	12891.46	12594.70	12300.23	12008.12
								13796.90	13492.80	13189.30	12889.70			
								-1.45	-0.95	1.22	1.76			
16457.08	16125.93	15816.91	15500.06	15185.37	14872.87	14562.58	14254.50	13948.65	13645.06	13343.72	13044.67	12747.90	12453.45	12161.32
								15185.50	14882.00	14579.70	14278.00			
								-1.13						
16609.81	16285.66	15966.65	15649.79	15335.11	15022.61	14712.31	14404.23	14098.39	13794.79	13493.45	13194.40	12897.64	12603.18	12311.04
								15335.10	15022.60	14712.30	14404.20			
								.01						
16753.01	16431.86	16112.85	15795.99	15481.30	15168.81	14858.51	14550.43	14244.59	13940.99	13639.65	13340.60	13043.84	12749.38	12457.26
								15481.30	15168.80	14858.50	14550.40			
								-1.29						
16893.62	16574.47	16255.45	15938.60	15623.91	15311.41	15001.12	14693.04	14387.19	14083.60	13782.26	13483.21	13186.44	12891.99	12599.86
								15623.90	15311.40	15001.10	14693.00			
								.05	-0.00					
17034.58	16713.42	16394.41	16077.55	15762.87	15450.37	15140.07	14831.99	14526.15	14223.55	13921.22	13622.16	13325.40	13030.95	12738.82
								15762.80	15450.30	15140.00	14831.90			
								-1.29						
17166.82	16848.67	16529.66	16212.80	15898.11	15585.62	15275.32	14967.24	14661.40	14357.80	14056.46	13757.41	13460.65	13166.19	12874.07
								16212.80	15898.10	15585.60	15275.30			
								-1.20	-0.94					
17301.30	16980.15	16661.13	16344.28	16029.59	15717.09	15406.80	15098.72	14792.87	14489.28	14187.94	13888.89	13592.12	13297.67	13005.54
								16661.10	16344.20	16029.50	15717.00			
								.75	.88					
17426.95	17107.80	16783.78	16461.74	16157.24	15844.74	15536.69	15226.37	14920.52	14616.93	14315.59	14016.54	13719.77	13425.32	13133.10
								16157.20	15844.70	15536.60	15226.30			
								-0.32	-0.27					
17552.71	17231.56	16912.55	16593.69	16281.01	15968.51	15658.21	15350.13	15044.29	14740.69	14438.35	14140.30	13843.54	13549.08	13256.94
								16912.50	16593.60	16281.00	15968.50			
								.35	1.29	2.11	1.31			
17672.53	17351.38	17032.37	16715.51	16400.82	16088.33	15778.03	15469.95	15164.11	14860.51	14558.17	14260.12	13963.56	13668.90	13376.79
								17032.30	16715.50	16400.80	16088.30			
								-1.02	-1.55					
17788.35	17467.19	17148.18	16831.32	16516.64	16204.14	15893.65	15585.77	15279.92	14976.22	14676.99	14375.93	14079.17	13784.72	13492.59
								17467.10	17148.10	16831.30	16516.60			
								.09	-1.82					

Tab. 17: Bandenköpfe für das B-X-System des Brommoleküls. Unter den berechneten Werten wurden, soweit vorhanden, Meßwerte eingetragen, und aus diesen beiden Werten die Differenz gebildet (Meßwerte aus /11/).

v''	G_v''	$r_{min} [Å]$	$r_{max} [Å]$	v'	G_v'	$r_{min} [Å]$	$r_{max} [Å]$
		$r_e^2 = 2.2836000$	$r_e^2 = 2.6630000$				
0	161.375	2.2318518	2.3341717	0	82.858	2.6110330	2.7539817
1	482.529	2.1983000	2.3760136	1	246.136	2.5670932	2.8167520
2	801.541	2.1763025	2.4063723	2	406.116	2.5390695	2.8641792
3	1118.398	2.1590571	2.4320511	3	562.739	2.5175681	2.9056751
4	1433.083	2.1445808	2.4550366	4	715.946	2.4998587	2.9439949
5	1745.581	2.1319901	2.4762091	5	865.678	2.4846990	2.9804064
6	2055.877	2.1207752	2.4960814	6	1011.877	2.4713972	3.0156290
7	2363.955	2.1106236	2.5149676	7	1154.484	2.4595197	3.0501263
8	2669.801	2.1013245	2.5330794	8	1293.440	2.4487722	3.0842250
9	2973.399	2.0927282	2.5505679	9	1428.686	2.4389424	3.1181732
10	3274.733	2.0847239	2.5675455	10	1560.164	2.4298699	3.1521704
11	3573.789	2.0772264	2.5840984	11	1687.814	2.4214282	3.1863860
12	3870.551	2.0701691	2.6002949				
13	4165.003	2.0634984	2.6161900				
14	4457.131	2.0571705	2.6318290				
15	4746.919	2.0511491	2.6472498				

Tab. 18: Die mit dem Programm RKR berechneten Umkehrpunkte für das B- und X-System des $^{79}Br^{81}Br$ -Moleküls.

6.4. Simulation der mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser erregten RF-Spektren des Brommoleküls

Die mit den Programmen von ZARE /81/ berechneten FC-Intensitäten wurden im Programm SIMUL benutzt, um das mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser erregte RF-Spektrum zu simulieren. Das gemessene Spektrum ist trotz einer spektralen Spaltbreite von $s = 4 \text{ cm}^{-1}$ im Gegensatz zu den RF-Spektren am Jodmolekül zu schlecht aufgelöst, um die einzelnen Dubletts erkennen zu können. Der Grund dafür ist vor allem, daß sich hier, von den drei Molekülsorten herrührend, drei komplizierte Rotationsschwingungsspektren überlagern, so daß die Liniendichte im Bereich der Laserlinie sehr groß ist (s. Tab. 15). Hinzu kommt noch, daß die Emission des verwendeten Rubinlasers mit einer Halbwertsbreite von 0.58 cm^{-1} /23/ ungewöhnlich breit ist, so daß sehr viele Absorptionsübergänge angeregt sind. Die zugehörigen Emissionsdubletts überlagern sich zu den auf analytischem Wege nicht auflösbaren Banden (s. Fig. 41). Hier ist deshalb die Simulation die einzige Möglichkeit, um die Zusammensetzung der Banden zu klären. Man muß nur die Gestalt der simulierten und gemessenen Banden miteinander vergleichen, um sagen zu können, wie gut die Zuordnungen bzw. die benutzten Intensitäten sind. Ein weiterer Vorzug der Simulation ist, daß bei richtiger Zuordnung die Gestalt sämtlicher Obertöne auf einmal richtig wiedergegeben wird, da ja jeder einzelne Absorptionsübergang zu jedem Oberton ein Dublett beisteuert, wobei die Intensitätsverhältnisse durch die zugehörigen FC-Faktoren festgelegt sind. So hat man bei gelungener Anpassung sämtlicher Obertöne eine gute Gewähr für die Richtigkeit der getroffenen Zuordnungen.

Die Berechnung der möglichen absorbierenden Übergänge wurde für jede Isotopenkombination gesondert durchgeführt, ebenso die Berechnung der Dublettlagen und Intensitäten für die verschiedenen Obertöne. Erst bei der Aufsummierung im Spektrum (Feld SP) wurden die drei Beiträge vereinigt. Dabei wurden sie mit einer Spaltfunktion gefaltet. Die Spaltfunktion bestand der Einfachheit halber aus einem trapez-

$V_{\text{eff}}/0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	.	.	.	.	0.01	0.02	0.04	0.09	0.18	0.34	0.61
1	.	.	0.01	0.03	0.09	0.24	0.53	1.14	2.13	3.77	6.16
2	.	0.02	0.07	0.27	0.74	1.73	3.65	6.89	11.73	18.56	27.33
3	0.02	0.13	0.53	1.51	3.74	7.93	14.79	24.72	37.38	52.55	68.10
4	0.071	0.12	2.21	5.95	13.19	24.52	40.11	58.41	78.70	91.59	106.09
5	0.09	0.52	2.39	17.46	33.50	54.08	75.42	92.11	99.38	94.74	79.27
6	0.22	1.80	7.19	39.22	63.76	85.62	96.85	92.49	73.56	46.69	21.04
7	0.73	5.09	17.37	67.91	89.73	94.33	78.37	48.99	19.34	2.24	1.91
8	2.04	12.13	35.29	89.67	89.87	64.76	29.80	4.64	1.20	16.14	36.26
9	4.92	24.54	58.50	46.71	56.28	18.35	0.23	9.33	32.05	47.76	45.35
10	10.41	42.48	79.78	55.08	14.20	0.26	17.83	41.92	47.50	31.64	10.17
11	19.50	63.06	88.19	13.90	0.51	22.59	45.60	41.53	18.04	1.10	4.66
12	32.59	80.10	76.36	0.05	22.25	45.87	35.80	9.44	0.41	16.69	31.59
13	48.75	46.26	4.67	1.74	16.36	33.48	5.66	2.93	22.81	34.20	23.66
14	66.50	77.15	15.89	40.08	39.31	5.37	4.64	26.88	32.07	14.40	0.43
15	82.28	44.63	0.32	40.73	8.69	3.86	27.50	29.31	8.42	0.51	13.98

Tab. 19: FC-Intensitäten für das $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ -Molekül, berechnet mit den Programmen von ZARE /81/.

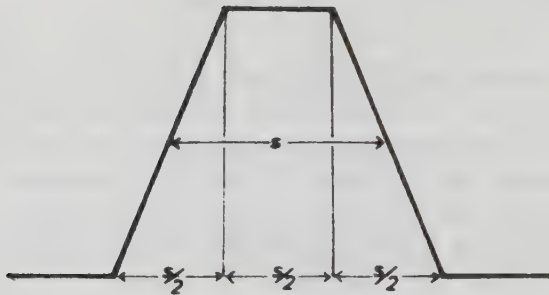


Fig. 45: Darstellung der im Programm SIMUL verwendeten trapezförmigen Spaltfunktion mit der Halbwertsbreite s .

förmigen Profil (s. Fig. 45), das je nach eingegebener Spaltbreite innerhalb des Programms erzeugt wurde. Eine realistischere Spaltfunktion würde zwar einige Ecken im simulierten Spektrum abrunden, am Charakteristischen der Gestalt der Banden würde sie jedoch nicht viel ändern.

Die gefundenen Zuordnungen nebst Dubletttabständen sind in Tab. 15 wiedergegeben. Das simulierte Spektrum wird in Fig. 41 gezeigt und mit dem gemessenen verglichen. Daß die Übereinstimmung noch nicht in allen Teilen gut ist, hat mehrere Ursachen:

- 1) die FC-Intensitäten werden nur für eine der drei Isotopenkombinationen berechnet, jedoch für alle drei verwendet;
- 2) die FC-Intensitäten werden für die Rotationsquantenzahlen J' und $J'' = 0$ berechnet, jedoch für beliebige J verwendet;
- 3) die ausgewählten Übergänge sind sehr stark von der Genauigkeit der verwendeten Molekülkonstanten abhängig, die noch verbesserungsbedürftig ist;
- 4) das System A wird nicht berücksichtigt.

Das in Fig. 41 abgebildete simulierte Spektrum wurde als das bestangepaßte aus einer Reihe von Simulationsversuchen ausgewählt, bei denen Laserwellenzahl und Halbwertsbreite in engen Grenzen variiert wurden.

Anhang 1

Programm SIMUL (s.4.1.2.)

KORREKTUR DER ZEILE 000865
VOR DER KORREKTUR

DIE ZEILE IST UNDEFINIERT!
NACH DER KORREKTUR

K 000865 'IF(V1!17!V1!18!V1!21!V1!26!T*EN!'GOTO'ENDE,,

ENDE TADKRIGIERE (2,00) 0,08
HIE,,SIMUL,ALG60,,SIMUL,D,

START PSEALG3LCOMP (0024,01)
MONTAGEOBJEKT SIMUL WURDE ERZEUGT

ANFANG PROTOCALL

```
000010 'BEGIN'
000020 'INTEGER' N,Z,V1,V2,JA,JE,J1,J2,VA1,VE1,VA2,VE2,A,ASE,
000030 UT,AS,S,V,J11,J12,Q,NG,B,WBS,WBL,ITESTJ
000040 'REAL' T1,OX1,OX1,DY1,JZ1,UT1,B1,AL1,GM1,DL1,F11,D1,BT1,
000050 OM2,IX2,OY2,OZ2,OT2,B2,AL2,GM2,DL2,F12,D2,BT2,INT,
000060 H1,H2,H12,H22,H13,H23,H14,H24,H15,H25,G1,G2,F1,F2,BV1,
000070 BV2,DV1,DV2,H11,H12,P,R,L,BH,BD,MHL,AT,SPALT,HY,G1,Y,
000080 'REAL'QU,FR,S<X,SKY,I',T,XMASS,YMASS,AI;
000090 'REAL'H26,H27,H28,H29,H20,K26,K27,K28,K29,K20,K3,K4,,
000092 'ARRAY'MOLE[113];
000094 'PROCEDURE'STRING(X),,'CODE';
```

0784*U705A3=FA8=HENKE

SIMU C LRZ M TR440

07.06.72 MV1103 3

```

000100 READ(SKX,SKY),,ITEST1=12,AT=3.73
000110 READ(VA1,VE1,VA2,VE2,JE,AS,S,AT,Z),,
000120 STRING(1,,(IT 23'N45DX57JY89JZ12J348 67AL89GM12DL34FI56D 89BTEN')),,MOL),,
000130 MY=AT/2,, AT=AT/6.023'23,,
000140 XMASS=1,,YMASS=1.1,,
000150 'BEGIN' 'ARRAY' SC1,HUT,UG,UG(/(=AS)..S/),E[VA1,,VE1,VA2,,VE2],DC 1133,1
000150 'PROCEDURE' PLDT(X),, 'FORTRAN',,
000170 'PROCEDURE' WEG1,,
000180 'BEGIN'
000190 W1.=V1+0.5,, W12.=W1*W1,, W13.=W12*W1,, W14.=W13*W1,, W15.=W14*W1,,
000200 G1.=3H1+W1+DX1*W12+DY1*W13+DZ1*W14+DT1*W15,,
000210 BV1.=B1+AL1*W1+GM1*W12+DL1*W13+FI1*W14,,
000220 DV1.=D1+RT1*W1+K4*W12,,
000230 'END',,
000240 'PROCEDURE' WEG2,,
000250 'BEGIN'
000250 W2.=V2+0.5,, W22.=W2*W2,, W23.=W22*W2,, W24.=W23*W2,, W25.=W24*W2,,
000270 W26.=W25*W2,, W27.=W26*W2,, W28.=W27*W2,, W29.=W28*W2,, W20.=W29*W2,,
000280 G2.=3H2+W2+DX2*W22+DY2*W23+DZ2*W24+DT2*W25,,
000290 G2.=G2+K26*W25+K27*W27+K28*W28+K29*W29+K20*W20,,
000300 BV2.=B2+AL2*W2+GM2*W22+DL2*W23+FI2*W24,,
000310 DV2.=D2+RT2*W2+K3*W22,,
000320 'END',,
000330 'PROCEDURE' DDP,,
000340 'BEGIN'
000350 J2.=J1+1,, H11.=(J1+1)*J1,, H12.=(J2+1)*J2,,
000350 F1.=3V1*H11+DV1*H11*H11,,
000370 F2.=3V2*H12+DV2*H12*H12,,
000380 P.=T1+G1+F1,G2=F2,,
000390 'END',,
000400 'PROCEDURE' DOR,,
000410 'BEGIN'
000420 J2.=J1+1,, H12.=(J2+1)*J2,,
000430 F2.=3V2*H12+DV2*H12*H12,,
000440 R.=T1+G1+F1,G2=F2,,
000450 'END',,
000450 'PROCEDURE' DOR2,, 'BEGIN'
000470 H11.=(J1+1)*J1,, F1.=3V1*H11+DV1*H11*H11,, DOR,,
000480 'END',,
000490 'REAL' 'PROCEDURE' MAX (X,Y),, 'VALUE' X,Y,, 'REAL' X,Y,,
000500 'BEGIN'
000510 MAX.=X,,
000520 'IF' Y 'GREATER' X 'THEN' MAX.=Y,,
000530 'END',,
000540 'REAL' 'PROCEDURE' MIN (X,Y),, 'VALUE' X,Y,, 'REAL' X,Y,,
000550 'BEGIN'
000550 MIN.=X,,
000570 'IF' Y 'LESS' X 'THEN' MIN.=Y,,
000580 'END',,
000590 'PROCEDURE' GRENZE,,
000600 'BEGIN'
000610 V.=V2,,
000620 'FOR' DT.=(=AS)'STEP'1 'UNTIL' 'STOP'
000630 'BEGIN' V2.=DT+V,,
000640 'IF' V2 'LESS' 10 'THEN' 'GOTO' MR,,
000650 WEG2.,J1.=J11.,DDP.,JG(/DT/),=MAX(UG(/DT/),P),,
000650 DOR.,UG(/DT/),=MAX(UG(/DT/),R),J1.=J12.,DDP.,DOR.,
000670 UG(/DT/),=MIN(UG(/DT/),R),UG(/DT/),=MIN(UG(/DT/),P),,
000680 ASE.=V,,
000690 MR., 'END' DT.,V2.=V., 'END',,
000700 'PROCEDURE' MOLKON,,
000710 'BEGIN' 'INTEGER' M,X,Y,, 'REAL' X,, M.=0., K.=1.,

```

```

000720 INPUTJ(1, '(13/1)'),
000730 'IF JR1 X $=T1,0,0H1,GM2,DX1,UX2,OY1,OY2,OZ1,0Z2,OT1,OT2,B1,B2,AL1,AL2,$ 
000740 G11,GM2,DL1,DL2,F11,F12,D1,D2,BT1,BT2 'DO' 'BEGIN'
000750 K $=K+1,$ 
000760 'IF' K/2 $=H$  'EQUAL' 0 'THEN' 'BEGIN' M $=M+1,$ 
000770 OUTPUTJ(1, '(12/14R,4A)'), (40CL1) 'END'
000780 'IF' X 'NOT EQUAL' 0 'THEN'
000790 OUTPUTJ(1, '(113, $=0,50+20$ )',X) 'ELSE'
000800 OUTPUTJ(1, '(114B)'),
000810 'END',
000820 OUTPUTJ(1, '(13/1)'),
000830 'END',
000840 'PROCEDURE'SUCHJ(ENDE), 'LABEL' ENDE, 'BEGIN'
000850 'IF' V1117V1118V1:21V1:20 'THEN' 'GOTO' ENDE,
000860 WE1,,WE2,,B3, $=T1+G1-G2,,BH,=80-(BV1+BV2)**2/(4*(BV1-BV2)),$ 
000870 'IF' B1>B2 'THEN' 'GOTO' AUSWEG,, 'IF' B $=CL=HMBL$  'THEN' 'GOTO' ENDE,,J1 $=JE,,DOP,,$ 
000880 'IF' P $>L=HMBL$  'THEN' 'GOTO' ENDE,,
000890 'FOR' J1 $=0$  'STEP' 1 'UNTIL' JE 'DO' 'BEGIN' DOP,,
000900 'IF' P $<L=HMBL$  'THEN' 'GOTO' MR1,, 'END' J1,, 'GOTO' ENDE,,
000910 MR1,, 'IF' J1 $>11$  'THEN' JA $=J1-11$  'ELSE' JA $=0,,$ 
000920 'FOR' J1 $=JA$  'STEP' 1 'UNTIL' JE 'DO' 'BEGIN' DOP,,
000930 'IF' P $<L=HMBL$  'THEN' 'GOTO' MR2 'END' J1,,
000940 MR2,,J11 $=J1,,$  'FOR' J1 $=J11$  'STEP' 1 'UNTIL' JE 'DO' 'BEGIN' DORA,,
000950 'IF' R $<L=HMBL$  'THEN' 'GOTO' MR5 'END' J1,, 'GOTO' ENDE,,
000960 AUSWEG,, OUTPUTJ(1, '(12/1(BV1>BV2PROGRAMMIEREN))'2/1)'),
000970 'IF' B $>L=HMBL$  'THEN' 'GOTO' ENDE,,J1 $=JE,,DOP,,$ 
000980 'IF' P $<L=HMBL$  'THEN' 'GOTO' ENDE,,
000990 'FOR' J1 $=0$  'STEP' 1 'UNTIL' JE 'DO' 'BEGIN' DOP,,DOR,,
001000 OUTPUTJ(1, '(14ZDR,2(5ZO.2DAB)'), J1,P,R), 'END', 'GOTO' SCHLUSS,,
001010 MR5,,J12 $=J1,,$ 
001020 'END',
001030 'PROCEDURE' TABEL,, 'BEGIN'
001040 'REAL' INT,MAX,,
001050 'INTEGER' TA,TE,,
001060 'INTEGER' ARRAY'DED(VA1,VE1/),
001070 'FOR' V1 $=VA1$  'STEP' 1 'UNTIL' VE1 'DO' 'BED(V1/).=-2,,
001080 MAX $=0,,$ 
001090 'FOR' V1 $=VA1$  'STEP' 1 'UNTIL' VE1 'DO' 'FOR' V2 $=VA2$  'STEP' 1 'UNTIL' VE2 'DO'
001100 E(V1,V2/) $=0,,$ 
001110 INPUT(3, '(13D/1),A),
001120 'FOR' M $=1$  'STEP' 1 'UNTIL' A 'DO' 'BEGIN'
001130 INPUT(3, '(12(3DR),D,4DE+2D/1),V1,V2,INT),
001140 E(V1,V2/) $=INT,,BED(V1/)=V1,,$ 
001150 'IF' INT 'GREATER' MAX 'THEN' MAX $=INT,,$ 
001160 'END',
001170 TA $=VA1-1,,TE=TA,,$ 
001180 KOMM $=TA,TA+1,,$  'IF' BED(V1/) $=TA$  'THEN' 'BEGIN' TE $=TE+1,,$ 
001190 BED(V1/) $=BED(V1/)$  'END', 'IF' TA 'GREATER' VE1 'THEN' 'GOTO' GEH,, 'GOTO' KOMM,
001200 GE4,,
001210 OUTPUTJ(1, '(1*)'),
001220 OUTPUTJ(1, '(13B)'),
001230 'FOR' TA $=VA1$  'STEP' 1 'UNTIL' TE 'DO'
001240 'BEGIN' V1 $=BED(V1/),$ 
001250 OUTPUTJ(1, '(1-5ZDR)'), V1),
001260 'END',
001270 OUTPUTJ(1, '(12/1)'),
001280 'FOR' V2 $=VA2$  'STEP' 1 'UNTIL' VE2 'DO'
001290 'BEGIN'
001300 OUTPUTJ(1, '(1-ZO1)'), V2),
001310 'FOR' TA $=VA1$  'STEP' 1 'UNTIL' TE 'DO'

```

```

001250 'BEGIN'V1:=800/(TA/),,
001270 INT:=E(V1,V2)*100/MAX,,
001280 'IF'INT>0,003'THEN'
001290 OUTPJT(1,(1/4ZD,2D)),INT)ELSE'
001300 OUTPJT(1,(1/1),,1/1)),,
001310 'END'V1,,
001320 OUTPJT(1,(1/2/1)),,
001330 'END'V2,,
001340 OUTPJT(1,(1-2,5D+3D/1),MAX),,
001350 'END',
001352 'IF'ITEST=1'THEN'BEGIN'TABEL'INPUT(3,'(3Z/1)',Z),
001360 'FOR'A:=1'STEP'1'UNTIL'33'DO'BEGIN'FOR'N:=1'STEP'1'UNTIL'Z'DO'
001362 INPUT(3,'(1D,8D+2D)',DCA,N);INPUT(3,'(1/1)',);END'END',
001364 'FOR'N:=1'STEP'1'UNTIL'Z'DO'FOR'A:=3,8,12,13,16,26,30,31'DO'DCA,N;:=DCA,N;
001366 BEG.,READ(L,HWB,SPALT,T,JE);
001370 'FOR'JT:=(AS)'STEP'1'UNTIL'S'DO'
001380 'BEGIN'
001390 JG(/JT/),=6,,OG(/JT/),=0,,
001400 'END',,
001420 'FOR'N:=1'STEP'1'UNTIL'Z'DO'
001430 'BEGIN'
001450 OUTPJT(1,(1+1)),,
001460 T1:=D(1,N);O1:=D(2,N);Ox1:=D(3,N);OY1:=D(4,N);OZ1:=D(5,N);OT1:=D(6,N);
001462 B1:=D(7,N);A1:=D(8,N);G41:=D(9,N);O11:=D(10,N);F11:=D(11,N);D1:=D(12,N);
001464 BT1:=D(13,N);K4:=D(14,N);B2:=D(15,N);OX2:=D(16,N);OY2:=D(17,N);OZ2:=D(18,N);
001466 OT2:=D(19,N);K26:=D(20,N);K27:=D(21,N);K28:=D(22,N);K29:=D(23,N);K20:=D(24,N);
001468 B2:=D(25,N);AL2:=D(26,N);G2:=D(27,N);OL2:=D(28,N);F12:=D(29,N);
001469 D2:=D(30,N);BT2:=D(31,N);K3:=D(32,N);
001470 'IF'ITEST=1'THEN'H3L<N;Q1=1;ASE:=1;'IF'ITEST=1'THEN'
001480 OUTPJT(1,(1/1/1/LASER1)'7Z,2D8,'(1/1)'4Z1('A)')/,,'(HWB,1)'7ZD,0/,
001490S '('SPALT)'7Z,0/,,'(AT)'7Z,2D2/1)',L,18/L,HWB,SPALT,HV*2),,
001500 'FOR'V2:=VA2'STEP'1'UNTIL'VE2'DO'
001510 'BEGIN'
001520 'FOR'V1:=VA1'STEP'1'UNTIL'VE1'DO'
001530 'BEGIN'
001540 SUCHJ1(ENDE),,
001550 GRENZE,, 'IF'ITEST=1'THEN'
001560 OUTPJT(1,(1/1,41-3ZD),-6Z,2D)),V1,V2,J11,J12,B0),,
001570 ENDE,, 'END'V1,,
001580 OUTPJT(1,(1/1/1)),,
001590 'END'V2,, 'IF'ITEST=1'THEN'BEGIN'
001600 OUTPJT(1,'(3/1/1/ARRAY)'1/1)),,
001610 'FOR'OT:=(AS)'STEP'1'UNTIL'S'DO'
001620 OUTPJT(1,(1/1,-4ZD,-8ZD,-3ZD,2D))',OT,UG(/OT/)=L,OG(/OT/)=L,,
001630 OUTPJT(1,(1/3/1)),,
001640 'END',
001650 'END'H,,
001650 'IF'ASE=1'THEN'GJTJ'SCHLUSS,,
001660 'FOR'OT:=AS'STEP'1'UNTIL'(-ASE=1)'DO'BEGIN'OG[OT],:=0,,UG[OT],:=0'END',,
001680 AS:=MIN(AS,ASE),,
001690 B:=ENTIER(10/4*SPALT),,WBS:=3*B,,
001700 SC4(S)=UG(S)-HNB-WBS*2/10,,
001710 'FOR'OT:=S-1'STEP'(-1)'UNTIL'(-AS)'DO'BEGIN'
001720 SC4(OT)=UG(OT)-(UG(OT+1)+SCH(OT+1)+HNB-WBS*2/10)'END',,
001730 NG:=ENTIER((OG(AS)-SCH(AS)+HNB)*10)+2*WBS+1,,
001740 OUTPJT(1,(1/1/1/NG)'4ZD/1)',NG),,
001750 WBL:=ENTIER(10*HNB+1=5);
001760 'BEGIN'INTEGER'NY,NR,,REAL'BO,HOCH,TIEF,I,KL,,ARRAY'SPEO,NG;MAC=WBS.
001770 ,WBS;LAC=WBL,WBL;MEHE,LAGE=AS,S,1,,20),,
001780 ,INTEGER'ARRAYIRE[HE,ISOTUP(AS,S,1,,20),HELFER[1,,20],,
001790 'PROCEDURE'FUELLC,, 'BEGIN'INTEGER'A,,
001800 'FOR'A:=WBS'STEP'1'UNTIL'B'DO'MACA;=(A+WBS)/(WBS-B),,

```


0784*U705A3=TAB=HENKE

SIMU C LRZ M TR440

07.06.72 HV1103 SEIT

```

002390 'PROCEDURE' MAXIMA,, 'BEGIN' 'INTEGER' C, CA,, KL,, KL*FR,,
002390 QT,, S,, CA,, 0,, MUCH,, 0,, TIEF,, 100,, PAGE,, WRITE(' (MAXIMA) '),,
002400 KOPF(1),,
002410 AUF,, 'FOR' C,, 'CA' STEP 1 'UNTIL' NGIDDI 'BEGIN' 'IF' HOCH<SP[C] THEN 'BEGIN'
002420 HOCH,, SP[C],, NR,, C,, 'END',, 'IF' HOCH<SP[C] KL THEN 'GOTO' WEITER,,
002430 SKIZZE,, HOCH,, 0,, CA,, C,, 'GOTO' AB,, WEITER,, 'END' C,,
002440 AB,, 'FOR' C,, 'CA' STEP 1 'UNTIL' NGIDDI 'BEGIN' 'IF' TIEF>SP[C] THEN TIEF,, SP[C],,
002450 'IF' SP[C]-TIEF<KL THEN 'GOTO' NOCH1,, TIEF,, 100,, CA,, C,, 'GOTO' AUF,,
002450 NOCH1,, 'END' 'END',,
002452 'PROCEDURE' SCHLEIFE, 'BEGIN' 'INTEGER' C, 'FOR' C=1 STEP 1 'UNTIL' 10 'DO'
002454 'BEGIN' PLOT(QJ,15,0,3); PLOT(QU,0,0,3); 'END'; 'END';
002470 FUELLE,, 0,, 0,,
002430 'FOR' IN,, 1 STEP 1 'UNTIL' 12 'DO'
002430 'BEGIN'
002500 T1,, 0[1,N]; G1,, 0[2,N]; OX1,, 0[3,N]; OY1,, 0[4,N]; OZ1,, 0[5,N]; OT1,, 0[6,N];
002512 B1,, 0[7,N]; AL1,, 0[8,N]; G41,, 0[9,N]; D11,, 0[10,N]; F11,, 0[11,N]; D1,, 0[12,N];
002514 BT1,, 0[13,N]; K4,, 0[14,N]; G2,, 0[15,N]; OX2,, 0[16,N]; OY2,, 0[17,N]; OZ2,, 0[18,N];
002516 OT2,, 0[19,N]; K20,, 0[20,N]; K27,, 0[21,N]; K28,, 0[22,N]; K29,, 0[23,N]; K20,, 0[24,N];
002518 B2,, 0[25,N]; AL2,, 0[26,N]; G42,, 0[27,N]; O12,, 0[28,N]; F12,, 0[29,N];
002520 D2,, 0[30,N]; BT2,, 0[31,N]; K3,, 0[32,N]; H,, 0[33,N];
002530 'FOR' V2,, VA2 STEP 1 'UNTIL' VE2 'DO' 'BEGIN' 'HEG2,,
002540 B1L,, 1/0.6952+BV2/T*EXP(-(G2/(0.6952*T))),,
002550 'FOR' V1,, VA1 STEP 1 'UNTIL' VE1 'DO' 'BEGIN' SUCHJ1(ENDE2),,
002550 V,, V2,,
002570 'FOR' DT,, -AS STEP 1 'UNTIL' 13 'DO'
002580 'BEGIN' V2,, DT+V,,
002590 'IF' V2<LESS10 THEN 'GOTO' MS,,
002600 HUT(DT),=E(V1,V2),,
002610 MS,, 'END' DT,, V2,, V,, HEG2,,
002620 HEG1,,
002630 'FOR' J1,, J11 STEP 1 'UNTIL' J12 'DO' 'BEGIN'
002640
002645
002646
002650
002650 DB,, DDB,, 'IF' ABS(P-L)>H4BL THEN 'GOTO' RR,,
002670 NY,, ENTIER((P-L)*10+0.5),, I,, BOL*(2*J2+1)*EXP(-(F2/(0.6952*T)))*HUT(0)*IH,,
002680S OUTPUT(1, 'I/I' (P (V1 V2 J1 NY I P R DUB)) '158,4(-4ZD2B), -D,4D+3D,3(-6ZD,D)
002690S 'I', V1,V2,J1, NY, I, P, R, R-P),,
002700 UTLAJF,,
002710 RR,, DDB,, DDB,, 'IF' ABS(R-L)>H4BL THEN 'GOTO' IN,, NY,, ENTIER((R-L)*10+0.5),,
002720 I,, BOL*(2*J2+1)*EXP(-(F2/(0.6952*T)))*HUT(0)*IH,,
002730S OUTPUT(1, 'I/I' (R (V1 V2 J1 NY I P R DUB)) '158,4(-4ZD2B), -D,4D+3D,3(-6ZD,D)
002740S 'I', V1,V2,J1, NY, I, P, R, R-P),,
002750 OTLAJF,,
002760 NN,, 'END' J1,, ENDE2,, 'END' V1 'END' V2,, OUTPUT(1, 'I/I' (I),, 'END' IN,, GIPFEL,,
002770 FR,, 20/GI*SKY,,
002780 Q,, MIN(Q,20),,
002790 'FOR' DT,, -AS STEP 1 'UNTIL' 13 'DO' 'BEGIN'
002800 'FOR' A,, 1 STEP 1 'UNTIL' 10 'DO' HELFER(A),=LAGE(OT,A),,
002810 'FOR' IN,, 1 STEP 1 'UNTIL' 10 'DO' 'BEGIN' TIEF,, HIG+10,,
002820 'FOR' A,, 1 STEP 1 'UNTIL' 10 'DO' 'BEGIN'
002830 'IF' TIEF>HELPER(A) THEN 'BEGIN' TIEF,, HELPER(A),, NR,, A,,
002840 'END' 'END',, 'IF' TIEF<NG+10 THEN REIHE(OT,NJ),=0 'ELSE'
002850 REIHE(OT,NJ),=NR,, HELFER(NR/),, NG+10 'END' 'END' OT,,
002860 PLJ(2,0,2,0,3),,
002870 'FOR' DT,, -AS STEP 1 'UNTIL' (-1),, 1 STEP 1 'UNTIL' 13 'DO' 'BEGIN'
002880 'FOR' A,, 1 STEP 1 'UNTIL' 10 'DO' 'BEGIN'
002890 'IF' REIHE(OT,A) THEN 'GOTO' NO,,
002900 NR,, REIHE(OT,A),, QJ,, LAGE(OT,NR)*0,01*SKX,, Y,, 0.5*I*ISOTOP(OT,NR),,
002910 PLJ(QU,Y,3),, Y,, Y*0.5,,
002920 PLJ(QZ,Y,2),, Y,, Y*0.6,,

```

```

002930 PLJT(QU,Y,3),,Y,MY,HDEHECOT,NR)*FR,,
002940 PLJT(QU,Y,2),,ND,,ENDIA'ENDIDT,,
002950 P,=Z*0,6,,QU,=NG*0,01*SKX,,
002960 PLJT(QU,P,3),,SC'LEIFE;
002970 'FDR'IA,=HIGSTEP'1'UNTIL'0'DJ'1'BEGIN'
002980 SP[A],=SP[A]*FR,,QJ,=0,01*A*SKX,,Y,=SP[A]+P,,
002990 PLJT(QU,Y,2),,ENDI,,SC'LEIFE;
003000 QU,=NG*0,01*S*KX*1,2;
003010 Y,=-2,,
003020 PLJT(QU,Y,-3),,SC'LEIFE;
003040 KQNSJL,,
003050 QUTPUT(1,(13/1)),,
003050 MAXIYA,,
003070 N,=0,,KL,=KL/FR,,
003090 NEXT,,OUTPUT(1,(1+5/39*(10T)))',,
003090 'FDR'IA,=1'STEP'1'UNTIL'5'DU'1'BEGIN'N,=N+1,,
003100 'IF'2*NDQ'THEN'1'GOTO'CLOSE,,
003110 QUTPUT(1,(163*(PI)'83*(IK)'138*(REL.I,1)'28*(DUB)'8)''),,
003120 CLJSE,,ENDIA,,OUTPUT(1,(12/1)),,
003130 'FDR'INT,=-A5'STEP'1'UNTIL'5'DJ'1'BEGIN'
003140 QUTPUT(1,(18,-2ZD))',JT,,
003150 'FDR'IA,=N-4'STEP'1'UNTIL'MIN(N,Q/2)'0D'1'BEGIN'
003150 'IF'1HDEHECOT,2*A]=1100'THEN'1'UTPUT(1,(1316))'1'ELSE'
003170 QUTPUT(1,(123,2(-3ZD,023),0,2D,2BZD,08))',LAGECOT,2*A-1]/10+SCHCOT=L,LAGE(/2T,
003190 2*A]/10+SCHCOT=L,HDEHECOT,2*A]/(KL*100),(LAGECOT,2*A]-LAGECOT,2*A-1]/10),,
003190 'END'IA,,
003200 QUTPUT(1,(1/1))'ENDIDT,,IF'2*NDQ'THEN'1'GOTO'NEXT,,
003210S QUTPUT(1,(1/(1/LASE'1)'74,208,(1(1)'421('A)')'/,(1'HWB'L)'17ZD,0/,
003220S '(1'SPALT'1)'17Z,0/,(1'AT'1)'17Z,2D))',L,10/L,HWB'L,SPALT,HY*2),,
003230 'END'SP,,
003232 READ(ITEST),,IF'ITEST'NDTEQUAL'0'THEN'1'GOTO'BEG;
003242 PLJT(0,0,0,0,4),,
003244 'END'ARRAY,,
003250 SC'LUSS,,END'PROGRAM,,
NDE PROTOCOLL

```

Anhang 2Prozedur HUTCHI (s. 4.2.1.)

```

000930  'PROCEDURE'HUTCHI,,
000940  'BEGIN'
000950  'I=IEGER'G,I,J,L,IE,JE,LE,IL,JL,,
000960  'REAL'H,M4,O1,O2,AL,R1,R2,OL,
000970  K,C,B,C,D,EI,SJ,SI,S,A,INT,Z,VF1,VF2,KY,ILF,JLF,IF,JF,LF,
000980  MAX,,
000990  V.=V2.,
001000  'FOR'UT,=-AS'STEP'1'UNTIL'S'100'
001010  'BEGIN'V2.=OT+V.,
001020  'IF'V2'LESS'10'THEN'IGOTO'HS,,
001030  MAX.=0,,
001040  'Y,=AT/2,,
001050  A1.=AT/6,023'23,,
001060  BV1.=B1+AL1*W1,,
001070  VF1.=1,,
001080  'FOR'G,=1'STEP'1'UNTIL'V1'100'
001090  VF1.=VF1*G,,
001100  O1.=UM1+OX1*W1+OY1*W12+OZ1*W13+OT1*W14,,
001110  R1.=SQRT(2*2,7983'-23/(AT*BVL)),,
001120  WEG2,,
001130  BV2.=B2+AL2*W2,,

```

026*U705AG-TAB-MENKE

HUTCHI LRZ M TR440

20.04.71HV8M15 SEITE

```

01140 VF2.=1.,
01150 'FOR'G.=1'STEP'1'UNTIL'V2'00'
01160 VF2.=VF2*G.,
01170 H.=I1+G1-G2.,
01180 H4.=H*H*H*H.,
01190 R2.=CM2+OX2*W2+OY2*W22+OZ2*W23+OT2*W24.,
01200 AL.=SQRT(U2/U1),
01210 P2.=SQRT(2*2.79831-23/(AT*BV2)),
01220 UL.=0.1720*(R1-R2)*SQRT(O2*HY),
01230 V.=1+AL*AL.,
01240 K.=UL*DL/Q.,
01250 'IF'K>200'THEN' 'BEGIN' INT.=0., 'GOTO'FORT'END',
01260 K.= 2/(Q*EXP(K)),
01270 LE.=('IF'V1'GREATER'V2'THEN'V2'ELSE'V1),
01280 S.=0.,
01290 'FOR'IL.=0'STEP'1'UNTIL'LE'00'
01300 'BEGIN'
01310 LF.=1.,
01320 'FOR'IG.=1'STEP'1'UNTIL'LI'00'
01330 LF.=LF*G.,
01340 IE.=ENTIER((V1-L)/2),
01350 JE.=ENTIER((V2-L)/2),
01360 SJ.=0.,
01370 'FOR'IJ.=0'STEP'1'UNTIL'JE'00'
01380 'BEGIN'
01390 JF.=1.,
01400 'FOR'IG.=1'STEP'1'UNTIL'JI'00'
01410 JF.=JF*G.,
01420 JL.=(V2-2*J-L),
01430 JLF.=1.,
01440 'FOR'IG.=1'STEP'1'UNTIL'JL'00'
01450 JLF.=JLF*G.,
01460 EI.=(1/JLF)*(2*DL/Q)'POWER'JL.,
01470 C.=(1/JF)*(-(1-AL*AL)/C)'POWER'J.,
01480 SJ.=SJ+C*EI.,
01490 'END'IJ.,
01500 SI.=0.,
01510 'FOR'IL.=0'STEP'1'UNTIL'IE'00'
01520 'BEGIN'
01530 IF.=1.,
01540 'FOR'IG.=1'STEP'1'UNTIL'II'00'
01550 IF.=IF*G.,
01560 IL.=(V1-2*I-L),
01570 ILF.=1.,
01580 'FOR'IG.=1'STEP'1'UNTIL'IL'00'
01590 ILF.=ILF*G.,
01600 B.=(1/IF)*((1-AL*AL)/Q)'POWER'II.,
01610 C.=(1/ILF)*(-2*AL*UL/Q)'POWER'IL.,
01620 SI.=SI+B*D.,
01630 'END'II.,
01640 A.=(1/LF)*(4*AL/Q)'POWER'IL.,
01650 S.=S+A*SI*SJ.,
01660 'END'IL.,
01670 INT.=M4*K*VF1*VF2*S/(2'POWER'(V1+V2)),
01680 'FOR'IL.=INT.,
01690 PRINT(INT),
01700 MS., 'END'OT., V2.=V., *EG2.,
01710 'END'HUTCHI.,

```

Anhang 3Programm LIES (s.4.2.2.)

```

ANFANG PROTOKOLL
0.0010  'BEGIN'
0.0020  'REAL' A,B,C,D,E,F,A1,B1,C1,D1,E1,F1,,
0.0030  'INTEGER' I,J,K,L,N,,ITEST,,
0.0040  'BEGIN'
0.0050  ANFANG,,READ(ITEST),, OUTPUT(7,'(10/)',ITEST),,
0.0060  'IF' ITEST=0 'THEN' 'GOTO' SCHLUSS,,
0.0070  INPUT(6,'(13A,3(6A))',I,I,J,K),,
0.0080  OUTPUT(7,'(''(11 RKR PROCEDURE APPLIED TO THE))'13A,'(1STATE OF))'1B,3(6A),
0.0090  '(1TEST PROGRAM))',/,'(1 MOLECULAR CONSTANTS ARE TAKEN FROM ))')'1H,I,J,K
0.0100  INPUT(8,'(16(6A))',I,I,J,K,L,'N'),,
0.0110  OUTPUT(7,'(16(6A),/))',I,J,K,L,'N'),,
0.0120  READ(I,A,B,J,K),, OUTPUT(7,'(13Z0,2(Z0,5D2B),/2(3Z0),4B))',I,A,B,J,K),,
0.0130  OUTPUT(7,'(''(142H TURNING POINTS ARE GENERATED BY CONSTANTS))'15B/'))',
0.0140  READ(A,B,B1,C,C1,D,D1,E,E1,F,F1),,
0.0150  OUTPUT(7,'(14Z0,4D,5(-D,5D,+D),/('12')/2(3Z0),4B))',
0.0160  A,B,B1,C,C1,D,D1,E,E1,F,F1,J,K),,
0.0170  OUTPUT(7,'(''(142H TURNING POINTS ARE GENERATED BY CONSTANTS))'15B/'))',
0.0180  READ(B,B1,C,C1,D,D1,E,E1,F,F1),,
0.0190  OUTPUT(7,'(15(-D,5D,+D),/))',B,B1,C,C1,D,D1,E,E1,F,F1),,
0.0200  READ(A,B,C,D,I),,OUTPUT(7,'(1070B,/Z0,7570B,/3(Z0,D6B),50B,/D70B/))',
0.0210  Z,A,B,C,D,I),,
0.0220  READ(A),,OUTPUT(7,'(1B5Z0,2D,70B/))',A),,
0.0230  'GOTO' ANFANG,,
0.0240  SCHLUSS,,READ(I,J),, OUTPUT(7,'(12(3Z0),50B/))',I,J),,
0.0250  READ(I,J),,OUTPUT(7,'(12ZD70B,/2ZD70B/))',I,J),,
0.0260  'END'
0.0270  'END PROGRAM',,
ENDE PROTOKOLL

```

Anhang 4

Kommandos (s. 4.2.2.)

```

*DATEI, DRKR, SEQ, U200, M800, P
*DEK, LIES1, U50, LFANM, LALG
*TKOP, LALG, 3200-3679, LIES1
*UE, LIES1, ALG60, LIES1, D*GS, -
*MON, LIES1, LIES1
*STARTE, LIES1, A=WEST, 7-D RKR
* LFANM, RKR1
*UEBERS, RKR1, FTN, RKR1, D*GS, -
*MON, RKR1, RKR1
*DATEI, DSCHR, SEQ, M200, M800, P
*STARTE, RKR1, F=NEST, 5-D RKR '3-DSCHR
*DEK, DSCHR1, U200
*EINTR, DSCHR1, DSCHR
*DEK, ERGB, M100
*DATEI, ERGBNS, SEQ, M100, M800, P
*DATEI, DAR, SEQ, M140, M800, P
*DATEI, KOS, SEQ, M300, M720, P
*DATEI, DSCHRA, RAM, M150, M800, P
*DATEI, DSCHRBONRAM, M150, M800, P
*DATEI, DSCHRC, RAM, M150, M800, P
*DATEI, DSCHRD, RAM, M150, M800, P
*LFANM, SCHR2,
*LFANM, LAL3*SCHR2, LRLFD, U705AGDARRAY-JA
*TKOP, DSCHR1, 1-88*98-152, DSCHRA
*TKOP, DSCHR1, 1-85*89-91*98-152, DSCHRB
*TKOP, DSCHR1, 1-85*92-94*98-152, DSCHRC
*TKOP, DSCHR1, 1-85*95-152, DSCHRD
*UEBERS, SCHR2, FTN, D, -
*MON,
*STARTE, F=NEST(V), DATEI=9-ERGBNS*5-DSCHRA*3-DAR
*EINTR, U705AGDARRAY, ERGBNS
*STARTE, F=NICHTS, DATEI=9-ERGBNS*5-DSCHRB*3-DAR
*EINTR, ERGB, ERGBNS
*TKAPEINF, U705AGDARRAY, U705AGDARRAY, 150-ERGB, (1,1)
*STARTE, F=NICHTS, DATEI=9-ERGBNS*5-DSCHRC*3-DAR
*TZLOE, DAR, 1-1000
*TZLOE, ERGB, 1-1000
*EINTR, ERGB, ERGBNS
*DRUCKE, INS, ERGB
*TKAPEINF, U705AGDARRAY, U705AGDARRAY, 150-ERGB, (1,1)
*DRUCKE, INF, U705AGDARRAY
*STARTE, F=NICHTS, DATEI=9-ERGBNS*5-DSCHRD*3-DAR
*EINTR, ERGB, ERGBNS
*TKAPEINF, U705AGDARRAY, U705AGDARRAY, 150-ERGB, (1,1)
*TZLOE, ERGB, 1-1000
*EINTR, ERGB, DAR
*TKAPEINF, U705AGDARRAY, U705AGDARRAY, 195-ERGB, (1,1)*

```

Anhang 5Programm RKR (s.4.2.2)

```

ANFANG PROTOKOLL
000010 REAL*8 QIRA(2),QIEN(3),QIMS(2),VSTART,VFIN,HDED
000020 DIMENSION XI(200),YI(200),XB(3000),V(3000),S(3000),XV(200),
000030 Z ETRIAL(200), ZIMS(2),ZIRA(2),
000040 Z ZIEN(3),ECALC(200),XPPN(5),VPRN(5),OTFRMT(15),
000050 Z G(200),HV(200),FHT(36),H(200),RMIN(200),RMAX(200),
000060 Z DUFHT(10),BWF(200),RGT(3,2),UT(3,4),DAT(12,2)
000070 COMMON XI,YI,XB,V,XH,ASTA,H,HSTA,M,XMIN,XMAX,INSC,HBEGR,NUSEJ,S,
000080 H,MS,MAXIT,FACU,ZMU,DE,AE,MEXE,MEYE,WEZE,WETE,RE,ALPHAE,
000090 Z GAMMAE,DELTAE,AS,BS,MO,STEP,U,OV,G,ICK,H,ITR,HDES,EPSLNE,
000072 Z ,DAT,IKON
000100 IKON=0
000110 DO 5555 I=1,2
000120 DO 5555 J=1,3
000130 5555 RGT(J,I)=0,
000140 1 CALL TIME(TP)
000150 BEGIN=TP/1.E+5
000160 WRITE (6,140) BEGIN
000170 140 FORMAT (9H0 TIME = F10.5)
000180 IKON=IKON+1
000190 READ (5,100) ITEST
000200 100 FORMAT (I1)
000210 2 IF (ITEST) 3,400,3
000220 3 READ (5,101) (FHT(I),I=1,36)
000230 101 FORMAT (18A4)
000240 READ (5,102) IIMS,ZMAS1,ZMAS2
000250 102 FORMAT (I4,2F10.5)
000260 IF (ITEST-1) 5,1000,5
000270 1000 WRITE (1,100) ITEST
000280 IN=1
000290 WRITE(1,1001) IN,(FHT(I),I=1,15)
000300 1001 FORMAT(I1,X 29HINTENSITY DISTRIBUTION 5A4,4X12HTEST PROGRAM,
000301 Z11X)
000310 WRITE(1,102)IIMS,ZMAS1,ZMAS2
000320 5 READ (5,103) IQHK, N,(OTFRMT(I),I=1,15)
000330 103 FORMAT(2I4,4X,15A4)
000340 ILEN = 2
000350 6 IF (IQHK) 8,7,8
000360 8 DO 999 I=1,N
000370 999 G(I)=0,

```

0460*U705AG-TAB=HENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MY10EO SEITE

```

000300      READ (5,114) (DAT(I,IKON),I=1,11)
000301      TE=DAT(1,IKON)
000302      WE=DAT(2,IKON)
000303      WEXE=DAT(3,IKON)
000304      WYE=DAT(4,IKON)
000305      WEZE=DAT(5,IKON)
000306      WETE=DAT(6,IKON)
000307      DAT(3,IKON)=DAT(3,IKON)
000308  114  FORMAT (5E15,0)
000309      GO TO 9
000410      7  READ (5,DTFMT) (G(I),I=1,N)
000420      9  READ (5,100) IUPEV
000430      READ (5,103) IBHK, N,(DUFMT(I),I=1,13)
000440      IIFB = 2
000450      30  IF (IBHK) 31,32,31
000460      31  DO 978 I=1,N
000470  598  BV(I)=0.
000480      READ (5,114) BE,ALPHA, GAMMAE, DELTA, EPSLNE
000490      ROT(1,IKON)=BE
000500      ROT(2,IKON)=ALPHA
000510      ROT(3,IKON)=GAMMAE
000520      GO TO 33
000530      32  READ (5,DUFMT) (BV(I),I=1,N)
000540      33  READ (5,102) IDPA,BEQLTL
000550      READ (5,106) RE
000560  106  FORMAT (F10,0)
000570      READ (5,114) VSTART,VFIN,HDED
000580      READ (5,100) IUPFG
000590      READ(5,106) UISSE
000600      DATA QTRA(2),QIEN(2),QIMS(1),QIMS(2)/
000610      Z  'ANGST','1/CM','12=12','16=16'/
000620      WRITE (6,101) (FMT(I),I=1,36)
000630      10  IF (ZMAS2) 12,12,11
000640      11  WRITE (6,121) QIMS(IIMS),ZMAS1,ZMAS2
000650  121  FORMAT (///40H THE MASSES OF THE TWO ATOMS, BASED ON A6, 61, ARE
000660      Z  F10.6, 5H AND F10.6///)
000670      GO TO 20
000680      12  WRITE (6,111) QIMS(IIMS),ZMAS1
000690  111  FORMAT (///40H THE REDUCED MASS OF THE TWO ATOMS, BASED ON A6,
000700      Z  5H, IS F10.6///)
000710      20  IF (IBHK) 22,21,22
000720      22  WRITE (6,DTFMT)
000730      WRITE (6,116) WE,WEXE,WYE,WEZE,WETE
000740  116  FORMAT (63H0 THE G(V) CURVE IS CONSTRUCTED FROM THE FOLLOWING INPU
000750      ZT DATA. // 7H WE = F10.6,8H, WEXE =F10.6,8H, WYE =E10.5,3H, WEZ
000760      ZC =E10.5,8H, WETE =E10.5 )
000770      GO TO 40
000780      21  WRITE (6,122) QIEN(IIEH)
000790  122  FORMAT (32H THE INPUT G VALUES, ENERGY IN A6,
000800      Z  18H, ARE GIVEN BELCH. //)
000810      WRITE (6,115) (G(I),I=1,N)
000820  115  FORMAT (1X10F11,3)
000830      WRITE (6,128)
000840  128  FORMAT (20X48HVALUES OF =10, ARE TO BE FOUND BY INTERPOLATION,)
000850      40  IF (IBHK) 41,42,41
000860      41  WRITE (6,DUFMT)
000870      WRITE (6,120) RE,ALPHA, GAMMAE, DELTA, EPSLNE
000880  120  FORMAT (64H0 THE BV(V) CURVE IS CONSTRUCTED FROM THE FOLLOWING INP
000890      ZUT DATA. // 7H BE = 1P11.5,10H, ALPHA = E11.4,10H, GAMMAE =
000900      Z E11.4,10H, DELTA = E11.4, 10H, EPSLNE = E11.4)
000910      GO TO 43
000920      42  WRITE (6,127) QIEN(IIEB)

```

0460*U705AG-TAB="E"KE

SCHR 1 LRZ M TR440

```

000930 127 FORMAT (33H THE INPUT BV VALUES, ENERGY IN A6,
000940 Z 18", ARE GIVEN BELOW. //)
000950 WRITE (6,129) (BV(I), I=1,N)
000960 129 FORMAT (1X10F11.6)
000970 WRITE (6,128)
000980 47 WRITE (6,171) (FMT(I), I=1,36)
000990 200 IF (ZMAS2) 201,201,202
001000 201 ZMU = ZMAS1
001010 GO TO 204
001020 202 ZMU = ZMAS1*ZMAS2/(ZMAS1+ZMAS2)
001030 204 ZIPS(1) = 1.0
001040 ZIPS(2) = .9496784
001050 ZIPA(1) = 1.0
001060 ZIPA(2) = 1.889766
001070 ZMU = 7MU*ZIPS(IIS)
001080 ZIFN(1) = ZHU = 3.643668E3
001090 ZIFN(2) = ZHU = 1.6610826E-2
001100 ZIFN(3) = ZHU* 1.339776E2
001110 FACT = 60.201702/ZMU
001120 206 XI(1) = 0.5
001130 207 DO 208 I = 2,N
001140 IL = I - 1
001150 XI(I) = XI(IL) + 1.0
001160 208 CONTINUE
001170 ZERC = 0.0
001180 C WRITE(4,101) (FMT(I), I=1,36)
001190 C WRITE(4,133) RE,ZERC
001200 133 FORMAT (1XF9.7,F10.3)
001210 210 M=FIN
001220 CALL RKR(RMIN,RMAX,VSTART,VFIN,HDED, EV1, IQHK,IBHK,IDPEV,
001230 C 210 CALL RKR(RMIN,RMAX,VSTART,VFIN,HDED,NFIN,EVL,U,IQHK,IBHK,IDPEV,
001240 Z IQA,BEQUIL,IDPFG)
001250 C 400 CALL EXIT
001260 IKE=1
001270 MI=M
001280 WRITE(1,390)IKE,MISSE
001290 390 FORMAT(14,F10.3)
001300 IF(I TEST=1) 3993,3991,3993
001310 3991 XMI=INT(RMIN(M)*10)/10.
001320 XMX=INT(RMAX(M)*10)/10.+1
001330 VM=0.001
001340 K2=2
001350 GO TO 3992
001360 3993 MI=3
001370 IF(XMI=RMIN(M))3995,3995,3994
001380 3994 XMI=INT(RMIN(M)*10)/10.
001390 3995 IF(XMX=RMAX(M))3996,3997,3997
001400 3996 XMX=INT(RMAX(M)*10)/10.+1
001410 3997 XMI=XMI+.2
001420 XMX=XMX+.2
001430 VM=(INT(1.+(XMX-XMI)/2.))*1.E=3
001440 XMX=XMI+INT((XMX-XMI)/(VM*25.))*VM*25.
001450 3992 WRITE(1,398)XMI,XMX,VM,K2
001460 398 FORMAT(3F6.3,4X,14)
001470 JKF=2
001480 WRITE(1,397)MI,JKE,IKE
001490 397 FORMAT(3I4,3X,12M(8X12,F10.0),33X)
001500 IF(I TEST=2)3994,3995,3994
001510 3994 DO 396 I=1,M
001520 I1=I+1
001530 396 WRITE (1,395)I1,U(I)
001540 GOTG 1

```

0460=U705AG-TAB=HENKE

SCHR 1 LRZ H TRA40

05.02.72HV10EO SEITE

```

001414 3395 DG3396 I=1,M
001416 I1=I-1
001418 3396 WRITE(3,395)I1,U(I)
001420 395 FORMAT(8X12,F10,3)
001430 GOTO 1
001440 400 READ(5,394)NIS,NSS
001450 394 FORMAT(4F4,E10,3)
001460 IKF=10
001470 RKF=0,001
001480 WRITE(3,396) NIS,NSS,IKE,IKE,RKE
001490 FL/C(5,393)JHUTL,JRCTL
001500 393 FORMAT(I3)
001510 WRITE(3,397)JRCTL,JRCTL
001520 DO 302 J=1,2
001530 DO 302 I=1,3
001540 392 WRITE(3,391)HQT(I,J)
001550 391 FORMAT(E14,8,8X)
001560 WRITE(3,391)TE
001570 IPUT=5
001580 WRITE(3,393)IPUT
001590 WRITE(3,100) ITEST
001592 READ(5,393)I
001594 READ(5,2001)((DT(IC,IT),IT=1,4),IC=1,33)
001595 2001 FORMAT(4(E15,8))
001597 WRITE(3,393)I
001598 WRITE(3,2001)((DT(IC,IT),IT=1,4),IC=1,33)
001600 END

```

1353

1356

1360

ENDE PROTOKOLL
 ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

ENDE PS6FTACOMP (HV66,00) 1,57

START PS6FTACOMP (HV66,00)

ANFAANG PROTOKOLL

```

001610 SUBROUTINE RKR(RMIN,PMAX,VSTA,VFIN,HDED, EV1, IQK,IRK,IJPEV,
001620 C SUBROUTINE RKR(RMIN,PMAX,VSTA,VFIN,HDED,M,EV1,U,IQK,IRK,IJPEV,
001630 Z IQPA,BEQUIL,IOPFG)
001640 DIMENSION UEV(3000),EV(3000),BV(200),BT(3000),
001650 Z TEMPI(200),U(200),RMIN(200),PMAX(200),V(200),Z(200),
001660 C Z ZQC(9),IZ(5),IZ(5),IB(40),IG(40)
001670 Z IZ(5),IZ(5),IB(40),IG(40),DAT(12,2)
001680 REAL*8 V(200),G(200),BN(200),DFV(200),DV(200),XG(20),YG(20),
001690 Z ZG(20),EPSH(2),AGAU(5,20),XGAUS(5,20),VSTA,VFIN,
001700 C Z ZG(20),EPSH(1),AGAU(5,20),XGAUS(5,20),VSTA(1),VFIN(1),
001710 C Z HDED(1),DENQ(20),TEMPI,VMIN
001720 C Z HDED(1),DENQ(20),ZQC(9),TEMPI,VMIN,BS,EPSH,BSV,DENQ
001730 Z HDED,DENQ(20),ZQC(9),TEMPI,VMIN,BS,BSV
001740 COMMON Y,TEMP,UEV,EV,Q,NST,N,MST,M,XMIN,XMAX,INSC,MBEG,NUSED,BT,
001750 Z NI,IS,HAXIT,FACH,ZMU,DE,WE,HEXE,WEYE,WEZE,WETE,BE,ALPHA,
001760 Z GAMMA,DELTA,VMIN,BR,MQ,SPE, U,BV,Z,ICK,F, K,DOES,
001770 Z EPSLNE,RE,DAT,IKON
001800 ABSF(SFK)=ABS(SEN)
001810 FLDATE(MEN)=FLDAT(MEN)
001820 C GFUNCF(X)= ((((((WETP*X)+WEZE)*X)+WEYE)*X)+WE)*X
001830 GFUNCF(X)= ((((((EPSLNE*X)+DELTA)*X)+GAMMA)*X)+ALPHA)*X+BE
001840 FAC = 4.1057859/SQRT (ZMU)
001850 NPROB = 1
001860 MUST = 8
001870 EV1 = 0.0
001880 201 CALL TIME(PT)

```

0460*U705AG-TAR="ENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

05.02.72MV10E0

```

001800      BEGIN=IP/1,E+5
001900      202 JJ = 0
001910      JK = 0
001920      IJ = 0
001930      IK = 0
001940      HDES = .01
001950      MBEG = 1
001960      IF (IMPFV=1) 3000,3001,3000
001970      3001 EV1 = Z(1)
001980      3000 WRITE (6,114) MUST
001990      114 FORMAT (20H0 MUSTED IN RESRKR = I2,1H,0)
002000      DO 187 I = 1,N
002010      C IF (7(I)+10.) 182,183,182
002020      IF (ABS(Z(I)+10.)=1,E=11)183,183,182
002030      182 IJ = IJ + 1
002040      TEMP(IJ) = Y(I)
002050      U(IJ) = Z(I)
002060      GO TO 184
002070      183 JJ = JJ + 1
002080      UEV(JJ) = Y(I)
002090      IG(JJ) = 1
002100      C 184 IF (BV(I) + 10.) 185,186,185
002110      184 IF (ABS(BV(I)+10.)=1,E=11)186,186,185
002120      185 IK = IK + 1
002130      RMIN(IK) = Y(I)
002140      RMAX(IK) = BV(I)
002150      GO TO 187
002160      186 JK = JK + 1
002170      EV(JK) = Y(I)
002180      IG(JK) = 1
002190      187 CONTINUE
002200      IF (JJ) 191,191,188
002210      188 CALL NTRPSR (TEMP,U,UEV,BI,HDES,IJ,JJ,VNIN,VN,INSC,MBEG,MUST)
002220      LOC = 0
002230      IF (INSC) 288,189,288
002240      189 DO 190 I = 1,JJ
002250      IJ = IG(I)
002260      Z(IJ) = BI(I)
002270      190 CONTINUE
002280      191 IF (JK) 196,196,192
002290      192 CALL NTRPSR (RMIN,RMAX,EV,BI,HDES,IK,JK,VNIN,VN,INSC,MBEG,NJST)
002300      LOC = 0
002310      193 IF (INSC) 288,194,288
002320      194 DO 195 I = 1,JK
002330      IK = IG(I)
002340      BV(IK) = BI(I)
002350      195 CONTINUE
002360      196 IF (IQUK) 204,203,204
002370      204 EV1 = -GFUNC(0,5)
002380      IOEV = 0
002390      DO 170 I = 1,N
002400      Z(I) = GFUNC(Y(I)) + EV1
002410      170 CONTINUE
002420      GO TO 211
002430      203 INTG = INTQ
002440      MBEG = 1
002450      M = 1
002460      UEV(1) = 0.
002470      HDES = 1.
002480      EV1 = -EV1
002490      IF (EV1) 211,206,206
002510      206 CALL NTRPSR (Y,Z,UEV,EV,HDES,M,M,VNIN,VN,INSC,MBEG,MUST)

```

0460*U705AG=7AB=HENKE

SCHN 1 LRZ M TR440

05,02,72MV10FO SEIT

```

002520      LDC = 1
002530      208 IF (INSC) 288,210,288
002540      210 EV1 = EV(1)
002550      211 IF (TSPK) 171,207,171
002560      171 EV(1) = RE
002570      DO 172 I = 1,N
002580      BV(I) = PRUNCF(Y(I))
002590      172 CONTINUE
002600      GO TO 205
002610      207 IF (ICPA) 2071,2072,2071
002620      2071 EV(1) = REQUIL
002630      GO TO 205
002640      2072 CALL NTRPSF (Y,BV,UEV,EV,HDES,N,M,VNIN,VM,INSC,HBEG,NLST)
002650      LCC = 7
002660      IF (INSC) 288,205,288
002670      205 V(1) = 0.
002680      G(1) = 0.
002690      BQ(1) = EV(1)
002700      DO 206 I = 1,N
002710      V(I+1) = Y(I)
002720      G(I+1) = Z(I)
002730      BQ(I+1) = BV(I)
002740      206 CONTINUE
002750      NP = N + 1
002760      IF (IDPEV) 2091,2092,2091
002770      2091 CONTINUE
002780      EV1 = EV1 + G(2)
002790      2092 DO 213 I = 2,NP
002800      G(I) = G(I) + EV1
002810      Y(I) = V(I)
002820      Z(I) = G(I)
002830      BV(I) = BQ(I)
002840      213 CONTINUE
002850      IF (IDPEV) 2131,2132,2131
002860      2131 EV1 = -G(2)
002870      2132 IF (NPHOB=17) 2133,2134,2133
002880      2134 H=1
002890      EV(1)=DE
002900      CALL NTRPSF (Z,Y,EV,UEV,HDES,NP,M,VNIN,VM,INSC,HBEG,NLST)
002910      LDC=2
002920      IF (INSC) 288,2135,288
002930      2135 NP=NP+1
002940      C Y(NP)=UEV
002950      V(NP)=UEV(1)
002960      C V(NP)=UEV
002970      V(NP)=UEV(1)
002980      Z(NP)=DE
002990      G(NP)=DE
003000      BQ(NP)=0.
003010      BV(NP)=0.
003020      213 Y(1)=G.
003030      Z(1)=0.
003040      BV(1)=BQ(1)
003050      VMIN=VSTA
003060      VN=VFIN
003070      HDES=HDED
003080      H=0
003090      WRITE(6,113) (Y(I),Z(I),I=1,NP)
003100      113 FORMAT (33H0 THE G(V) VALUES USED BELOW ARE / 6(4X1FV10X1HG4X) //
003110      Z 6(1XET,3,F12,4))
003120      WRITE (6,108) (Y(I),BV(I),I=1,NP)
003130      108 FORMAT (33H0 THE BV(V) VALUES USED BELOW ARE / 6(4X1MV9X2HBV4X) //

```

0460*U7Q5AG-TAB=MEIPE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10FO S

```

003140      Z      6(1X7,3,F12,7))
003150      IF (TCHK) 215,212,215
003160      215 M=IDINT((VFIN-VSTA)/HDED)+1
003170      DO 217 I=1,M
003180      DEV(I) = VSTA+FLUATF(I-1)*HDED
003190      PA=DEV(I)
003200      C      DV(I)=GFUNCF(DEV(I))      VORIGE KARTE ZUGEFUEGT
003210      DV(I)=GFUNCF(PA)
003220      217 CONTINUE
003230      INSC=C
003240      GO TO 218
003250      212 CALL ITRDPD(V,G,DEV,DV,HDED,NP,M,VSTA,VFIN,INSC,MBEG,NUST)
003260      LOC = 2
003270      WRITE (6,106) HDES,VMIN,VN,MBEG,NUST,INSC,NP,M
003280      106 FORMAT (6HCHUES=1PE15,7,FH, VMIN=E15,7,5H, VN=E15,7,7F, MBEG=15/
003290      ZPX7H, NUST=15,7H, INSC=15,4H, M=15,4H, M=15)
003300      218 WRITE (6,109)
003310      109 FORMAT (54H0 OUTPUT V,G=LEVELS AT WHICH TURNING POINTS ARE FOUND/
003320      Z      6(4X1HV10X1HGX) //)
003330      WRITE (6,107) (DEV(I),DV(I),I=1,M)
003340      107 FORMAT (6(1X7,3,F12,4))
003350      214 IF (INSC) 280,216,288
003360      216 DO 219 I=1,M
003370      TEMP(I) = DEV(I)
003380      U(I)=DV(I)
003390      219 CONTINUE
003400      STEP = .9
003410      HZ(1) = 101
003420      HZ(2) = 81
003430      HZ(3) = 61
003440      IZ(1) = 8
003450      XGAUS(1,1) = ,019855071751232
003460      XGAUS(1,2) = ,101666761293186
003470      XGAUS(1,3) = ,237233795641P36
003480      XGAUS(1,4) = ,408282673752175
003490      XGAUS(1,5) = 1. = XGAUS(1,4)
003500      XGAUS(1,6) = 1. = XGAUS(1,3)
003510      XGAUS(1,7) = 1. = XGAUS(1,2)
003520      XGAUS(1,8) = 1. = XGAUS(1,1)
003530      AGAUS(1,1) = ,050614263145188
003540      AGAUS(1,2) = ,111190517226687
003550      AGAUS(1,3) = ,156833327938944
003560      AGAUS(1,4) = ,181341891689181
003570      AGAUS(1,5) = AGAUS(1,4)
003580      AGAUS(1,6) = AGAUS(1,3)
003590      AGAUS(1,7) = AGAUS(1,2)
003600      AGAUS(1,8) = AGAUS(1,1)
003610      IZ(2)=6
003620      XGAUS(2,1)= ,033765242798424
003630      XGAUS(2,2)= ,169395306766868
003640      XGAUS(2,3)= ,380690406958402
003650      XGAUS(2,4)= 1. = XGAUS(2,3)
003660      XGAUS(2,5)= 1. = XGAUS(2,2)
003670      XGAUS(2,6)= 1. = XGAUS(2,1)
003680      AGAUS(2,1)= ,085662246189585
003690      AGAUS(2,2)= ,180380786524070
003700      AGAUS(2,3)= ,233056967286345
003710      AGAUS(2,4)= AGAUS(2,3)
003720      AGAUS(2,5)= AGAUS(2,2)
003730      AGAUS(2,6)= AGAUS(2,1)
003740      IZ(3)=4
003750      XGAUS(3,1) = ,069431844202974

```

0460*U70*AG-TAB="EIKE"

SCHR 1 LRZ M TRA40

09.02.72MV10EQ SEITE

```

003760      XGALS(3,2) = ,330009478207572
003770      XGALS(3,3) = 1. = XGALS (3,2)
003780      XGALS(3,4) = 1. = XGALS (3,1)
003790      AGALS(3,1) = ,173927427568727
003800      AGALS(3,2) = ,326072577421273
003810      AGALS(3,3) = AGALS(3,2)
003820      AGALS(3,4) = AGALS(3,1)
003830      ZG(1)=ZG(3)
003840      URITF(4,100)
003850      100 FDFMAT (1H1)
003860      224 DO 230 I = 1,N
003870      TEMPI = TEV(I)
003880      NUS2= NUS2/2
003890      NS = NUS2+1
003900      NF = N - NR + 1
003910      DO 225 J = NR,NF
003920      IF (TEMPI = V(J)) 235,235,225
003930      225 CONTINUE
003940      ISG = NF + 1
003950      GO TO 237
003960      235 ISG = J
003970      237 NUS2A = ISG - NUS2
003980      VMIN = 0.
003990      FEG = 0.
004000      GEG = 0.
004010      LT = 1
004020      IZCP = 0
004030      GDN = 0.
004040      FGN = 0.
004050      ISG = 0
004060      ISN = 0
004070      CALL TIME(IP)
004080      REGIA=IP/1.E+5
004090      226 RS = VMIN + (TEMPI - VMIN)*STEP
004100      227 IF (LT=3)228, 228, 301
004110      228 HQ = FZ(LT)
004120      223 KM = (HQ - 1)/2
004130      THIN = VMIN
004140      TS = RS
004150      A = (TS - THIN)/FLOATF(MC-1)
004160      MX=C
004170      IF (IBHK) 401,229,401
004180      401 MX = MO
004190      DO 402 J = 1,MQ
004200      UEV(J) = THIN + FLOATF(J-1) * A
004210      EV(J) = GFUNCF(UEV(J))
004220      402 CONTINUE
004230      GO TO 232
004240      229 CALL NTRPSR(Y,Z,UEV,EV,A,NP,MX,THIN,TS,INSC,MBEG,NUST)
004250      230 LOC = 3
004260      231 IF (INSC) 288,232,288
004270      232 IF (GDN) 236,233,236
004280      233 IF (ABS(GDU)=1.E+11) 233,233,236
004290      233 MX = C
004300      IF (IBHK) 403 ,239,403
004310      403 MX = MO
004320      DO 404 J=1,MQ
004330      UEV(J) = THIN+FLOATF(J-1)*A
004340      BI(J) = BFUNCF(UEV(J))
004350      404 CONTINUE
004360      GO TO 236
004370      239 CALL NTRPSR(Y,BV,UEV,BI,A,NP,MX,THIN, TS,INSC,MBEG,NUST)

```

C460*U705AG=TAR=HEMKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EO SEI

```

004380      LOC = 4
004390      234 IF (INSC) 288,236,288
004400      236 DO 238 J = 1,MQ
004410      C      DENQ = U(I)-EV(J)
004420      DENQ(1) = U(1)-EV(J)
004430      C      IF (DENQ) 292,292,241
004440      C 241 UEV(J) = 1./SNGL(USQRT(DENQ))
004450      241 UEV(J) = 1./SNGL(DSQRT(DENQ(1)))
004460      EV(J) = RI(J) * UEV(J)
004470      238 CONTINUE
004480      FSUM = UEV(1) + 4.*UEV(2) + UEV(MQ)
004490      GSUM = EV(1) + 4.*EV(2) + EV(MQ)
004500      240 DO 242 J = 2,KH
004510      FSUM = FSUM + 4.*UEV(2*J) + 2.*UEV(2*J-1)
004520      GSUM = GSUM + 4.*EV(2*J)+2.*EV(2*J-1)
004530      242 CONTINUE
004540      FEQ2 = A*FSUM/3,
004550      GEQ2 = A*GSUM/3,
004560      250 IF (LT = 1) 262,262,254
004570      301 IZDC = (LT-1)/3
004580      IF (IZDC = 3) 304,304,303
004590      303 IZDC = 3
004600      304 NGAS = IZ(IZDC)
004610      DO 306 J = 1,NGAS
004620      XG(J) = (BS=VHIN) * XGAUS(IZDC,J)+VHIN
004630      UEV(J) = XG(J)
004640      306 CONTINUE
004650      MST = 1
004660      C      EPSH = TEMPI = XG(NGAS)
004670      EPSH(1) = TEMPI = XG(NGAS)
004680      C      FEPS = EPSH
004690      FEPS = EPSH(1)
004700      C      IF (EPSH(1)) 276,307,308
004710      IF (EPSH(1)) 276,276,308
004720      C 307 IF (EPSH(2)) 276,276,308
004730      308 IF (IQHK) 405,309,405
004740      405 CALL DCUNC (XG,DENQ,NGAS,TEMPI)
004750      GO TO 311
004760      309 CALL NTRPDP(V,G,XG,YG,EP SH ,NP,NGAS,VHIN,BS,INSC,MST,MUST)
004770      LOC = 5
004780      310 IF ( INSC) 288,311,288
004790      311 IF (IZDC) 312,312,340
004800      C 312 IF (GDD) 318,314,318
004810      312 IF (ABS(GDD)-1.E-11) 314,314,318
004820      314 MST = 1
004830      IF (IQHK) 407,315,407
004840      407 DO 408 J=1,NGAS
004850      RI(J)=DFUNCF(UEV(J))
004860      408 CONTINUE
004870      GO TO 318
004880      315 CALL NTRPSR (Y,BV,UEV,RI,FEPS,NP,NGAS,TMIN,TS,INSC,MST,MUST)
004890      LOC = 6
004900      316 IF (INSC) 288,318,288
004910      318 FSUM = 0.0
004920      GSUM = 0.0
004930      DO 320 J = 1,NGAS
004940      IF (IQHK) 718,317,718
004960      317 DENQ(J) = NV(I) = YG(J)
004970      718 IF (DENQ(J)) 292,292,323
004980      323 XG(J) = AGAUS(IZDC,J)/DSQRT (DENQ(J))
004990      YG(J) = RI(J) * XG(J)
005000      FSUM = FSUM + XG(J)

```

060*U705AG=TAB=LENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EO SEITE

```

05010      GSUM = GSUM + YG(J)
05020  320 CONTINUE
05030  C      IF (RI(NGAS)=BI(1)) 322,321,322
05040      IF (ABS(RI(NGAS)-BI(1))-1,E=10) 321,321,322
05050  321 IZDQ = 1
05060  322 BSV = BS = VMIN
05070      FEG2 = BSV*FSUM
05080  324 GEG2 = BSV*GSUM
05090      GO TO 254
05100  340 FSUM = 0.0
05110      DO 342 J=1,NGAS
05120  C      DEFC=CV(I)-YG(J)
05130      DEFC(1)=DV(I)-YG(J)
05140  C      IF(DEFC) 292,292,341
05150  C  341 XG(J)=AGAU5(IZDQ,J)/SQRT(DEFC)
05160  341 XG(J)=AGAU5(IZDQ,J)/DSQRT(DEFC(1))
05170      FSUM = FSUM+XG(J)
05180  342 CONTINUE
05190      GSUM = BI(NGAS)*FSUM
05200      GO TO 322
05210  254 IF (FEG2/FEG1=1,E=6) 255,255,256
05220  255 FDM = 1.
05230  256 IF(GEG2/GEG1=1,E=6) 257,257,258
05240  257 GDM = 1.
05250  258 IF (ABS(FEG2/FEG1)=.9) 260,260,259
05260  259 FDM=1.
05270  260 IF (ABS(GEG2/GEG1)=.9) 262,262,261
05280  261 GDM = 1.
05290  262 LT = LT+1
05300      FEG1=FEG2
05310      GEG1=GEG2
05320  C  264 IF(FDM) 260,266,269
05330  264 IF(ABS(FDM)=1,E=11) 266,266,269
05340  266 FEG=FEG+FEG2
05350  C  268 IF(GDM) 272,270,272
05360  268 IF(ABS(GDM)=1,E=11) 270,270,272
05370  269 IF(ABS(GDM)=1,E=11) 270,270,276
05380  C  269 IF(GDM) 276,270,276
05390  270 GEG=GEG+GEG2
05400  272 VMIN=BS
05410      IF(IOPFG) 273,274,273
05420  273 CALL TIME(IP)
05430      AFTEA=IP/1,E+3
05440      XTIQ=(AFTEA-BEGIA)
05450      BEGIA=AFTEA
05460      WRITE (6,110) FEG,GEG,XTIQ
05470  110 FORMAT(6X6HFEG = 1PE15.7, 6H, GEG = E15.7,10X9HREQUIRED OPF8.5,
05480  Z          9H SECONDS.)
05490  274 IF (LT=20) 226,226,290
05500  276 F=FEG*FAC
05510      GF=GEG/FAC
05520      RMAX(I) = SQRT (F*F+GF*GF)+F
05530      RMIN(I) = RMAX(I) - 2.*F
05540      CALL TIME(IP)
05550      AFTER=IP/1,E+3
05560      XTIQ=AFTER-BEGIN
05570      BEGII=AFTER
05580      WRITE (6,104) TEMPI,U(I),RMIN(I),RMAX(I),XTIQ,RI(NGAS)
05590  Z          ,F,GF
05600  104 FORMAT (10H0 FOR V = F7.3,6H, G = F10.3,14H 1/CM, RMIN = F10.7,
05610  Z          12H AND RMAX = F10.7,27H ANGSTROMS, THIS REQUIRED F8.5,
05620  Z          9H SECONDS. / 20X12H ALSO, BV = F12.7 / 20X49H THE KLEIN A

```

SAG-UT05AG-TAB=KENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EO SEI

```

005620      ZCTION INTEGRALS F AND G ARE EQUAL TO      2E15,8///)
005630      C      WRITE (4,105) RMIN(1),U(1),PMA(1),U(1)
005640      105 FORMAT (1XF9.7,F10.3 / 1XF9.7,F10.3)
005650      280 CONTINUE
005660      DO 284 I=1,N
005670      Z(I)=Z(I+1)
005680      Y(I) = Y(I+1)
005690      BV(I) = BV(I+1)
005700      284 CONTINUE
005710      WRITE (6,100)
005720      1233 FORMAT(3(14),4X8H(2F10.0),56X)
005730      IKF=2
005740      N1=2*N+1
005750      WRITE(1,1233) IKF,IKF,N1
005760      ZERO=C.O
005770      DO 1234 I=1,M
005780      N1=N-I+1
005790      1234 WRITE(1,1235)RMIN(N1),U(N1)
005800      1235 FORMAT(1XF9.7,F10.3)
005810      WRITE(1,1235) PE,ZERO
005820      DO 1236 I=1,M
005830      1236 WRITE(1,1235) RMAX(I),U(I)
005840      285 RETURN
005850      C 288 DATA ZPC(1),ZUC(2),ZPC(3),ZPC(4),ZPC(5),ZCC(6),ZPC(7),ZCC(8),
005860      288 CONTINUE
005870      DATA ZPC(1),ZCC(2),ZCC(3),ZCC(4),ZCC(5),ZCC(6),ZCC(7),ZCC(8),
005880      ZZCC(9),'EV','GL(EV)','S,P,EV','S,P,BV','D,P,EV','D,P,BV','BV',
005890      ZIG FILL,'PVFILL'
005900      WRITE (6,102)ZCC(LCC),U(1)
005910      102 FORMAT (26H0 NTRPCP UNSUCCESSFUL FOR A6, 11H, WHEN L = E16,8)
005920      INTG = 1
005930      GO TO 286
005940      290 WRITE (6,103)
005950      103 FORMAT (20H0 TCG REACHED MAXIT )
005960      INTG = 1
005970      GO TO 286
005980      297 INTG = 1
005990      WRITE (6,111)
006000      111 FORMAT (22H0 DENG IS NOT POSITIVE)
006010      GO TO 286
006020      END
ENDE PROTOKOLL
ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

ENDE PS&FTNCMP (MV66,00) 3,30

START PS&FTNCMP (MV66,00)

ANFANG PROTOKOLL
006030      SUPPLTIME NTRPSR (XJ,YJ,XC,YC,XN,N,K,XNIN,XNAX,INSC,M8EG,NJSED)
006040      DIMENSION YI(200),YI(200),XC(3000),YC(3000),XJ(200),YJ(200),
006050      Z NINH(200)
006060      MAX1F(SEN,TEN)=AMAX1(SEN,TEN)
006070      MIN1F(SEN,TEN)=AMIN1(SEN,TEN)
006080      XI1TF(SEN)=INT(SEN)
006090      ABSF(SEN)=ABS(SEN)
006100      FLOATF(MEN)=FLOAT(MEN)
006110      MOIYM=3000
006120      XMAX = XNAX
006130      XMIN=XNIN
006140      XM = ABSF(XN)

```

0460=U7C9AG=TAG=HENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EO SEITE

```

006150      M=M
006160      IRFY=C
006170      IRFX=C
006180      200 IF (N) 270,201,206
006190      201 M=XI:TC(ABS((XMAX-XMIN)/(XN)))+1
006200      IF (M+MBEG-MUIMM=2) 202,272,272
006210      202 MF=MBEG+M-1
006220      IF (XMAX-XMIN+1,E=11) 203,204,204
006230      203 XMIN=XMAX
006240      XMAX=XMIN
006250      IRFY = 1
006260      204 DO 205 I = MBEG,MF
006270      XC(I) = FLNATF(I-MBEG)*XM+XMIN
006280      205 CONTINUE
006290      206 DO 207 I=1,N
006300      XI(I) = XJ(I)
006310      207 CONTINUE
006320      MF= MBEG +M-1
006330      MUST=MBEG
006340      MUST=MUSED/2
006350      NS=MUST+1
006360      MF=M+NS+1
006370      MFP=MFP+1
006380      DO 208 I=NS,MFP
006390      MU2(I)=0
006400      208 CONTINUE
006410      IF (XC(MF)-XU(MBEG)) 209,211,211
006420      209 M2=M/2
006430      M2F=MBEG+M2-1
006440      DO 210 I=MBEG,M2F
006450      K=MF+MBEG-I
006460      TEMP=XI(I)
006470      XC(I)=XC(K)
006480      XC(K)=TEMP
006490      210 CONTINUE
006500      IRFY=1
006510      C 211 IF (XI(")=XI(1)) 212,216,216
006520      211 IF (XI(")-XI(1)+1,E=11) 212,212,216
006530      212 M2=N/2
006540      DO 214 I = 1,M2
006550      K= N+1-I
006560      TEMP=XJ(I)
006570      TEMS=YJ(I)
006580      XJ(I) = XJ(K)
006590      YJ(I)=YJ(K)
006600      XJ(K)=TEMP
006610      YJ(K)=TEMS
006620      214 CONTINUE
006630      IRFX=1
006640      216 IF (MF=NS) 236,218,218
006650      218 DO 226 J=MBEG,MF
006660      DO 224 I=NS,MF
006670      220 IF (XC(J)-XI(I)) 222,222,224
006680      222 NUMB(I)=NUMB(I)+1
006690      GO TO 226
006700      224 CONTINUE
006710      NUMB(MFP) = NUMB(MFP)+1
006720      226 CONTINUE
006730      GO TO 238
006740      236 NUMB(MFP)=M
006750      238 M=0
006760      239 DO 250 L=NS,MFP

```

0460*U705AG-TAB=HENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MY10EO SE

```

006770 IF (NUMB(L)) 250,250,242
006780 242 M=NUMB(L)
006790 NSTA=L-NMST
006800 100 NCON=1
006810 PEFA=1.414214
006820 NFIN=NSTA+USED=1
006830 DO 99 I=NSTA,NFIN
006840 XI(I) = XJ(I)
006850 YI(I) = YJ(I)
006860 99 CONTINUE
006870 NSTA1=NSTA+1
006880 XSCALE=(XI(NFIN)-XI(NSTA))/10.
006890 YMAX=YI(NSTA)
006900 YMIN=YI(NSTA)
006910 1001 DO 1002 I=NSTA1,NFIN
006920 YMAX=MAXI(YMAX,YI(I))
006930 YMIN=MINI(YMIN,YI(I))
006940 1002 CONTINUE
006950 91 YSCALE = (YMAX-YMIN)
006960 1003 DO 1004 I=NSTA,NFIN
006970 XI(I) = XI(I) /XSCALE
006980 YI(I) = (YI(I)-YMIN)/YSCALE+.5
006990 1004 CONTINUE
007000 XH=ABS(XN)/XSCALE
007010 NFIN=NSTA+N-1
007020 NTA=NSTA
007030 1005 EPSIL = .01*XM
007040 101 DO 110 I= NTA,NFIN
007050 XG(I) = XG(I)/XSCALE
007060 YG(I) = 0.0
007070 PNUM = 1.0
007080 1011 DO 107 I = NSTA,NFIN
007090 XNUM = XG(I) -XI(I)
007100 1012 IF (ABS(XNUM)-EPSIL) 102,102,103
007110 102 YG(I)=YI(I)
007120 GO TO 109
007130 103 PNUM=PNUM*XNUM
007140 PDEN=1.0
007150 104 DO 106 J=NSTA,NFIN
007160 1043 IF (I=J) 105,106,105
007170 C 105 PDEN = (XI(I)-XJ(J))*PDEN
007180 105 HG1=(XI(I)+XJ(J))
007190 IF (ALOG(HG1)+ALOG(PDEN)=345.) 106,1103,1103
007200 PDEN=HG1*PDEN
007210 C1051 IF QUOTIENT OVERFLOW 1103,106
007220 106 CONTINUE
007230 DEN= PDEN*XNUM
007240 IF (ALOG10(YI(I))-ALOG10(DEN)=150.) 107,1121,1121
007250 YG(I)=YI(I)/DEN+YH(I)
007260 C IF ACCUMULATOR OVERFLOW 1121,107
007270 107 CONTINUE
007280 YG(I) = YG(I) *PNUM
007290 109 YG(I) = (YG(I)-.5)*YSCALE+YMIN
007300 XG(I) = XG(I) * XSCALE
007310 110 CONTINUE
007320 INSC=0
007330 GO TO 246
007340 1103 WRITE (6,1104) NCON,XSCALE
007350 WRITE (6,1108) I1,I,J
007360 1104 FORMAT (8H NCON = 13, 11H, XSCALE = F10.7)
007370 1108 FORMAT (26H OVERFLOW OCCURED AT I= 14,4H I= 12,4H J= 13)
007380 NCON=NCON+1

```

0460=U705AG-TAB=HENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EO SEITE

```

007370 1105 DO 1106 I= NSTA,NFIN
007400 XI(I)=XI(I)/REFA
007410 1106 CONTINUE
007420 XG(I)=XG(I)*XSCALE
007430 HTA=II
007440 XM=XH/REFA
007450 XSCALE=XSCALE*REFA
007460 IF (MCON=8) 1009,1009,1107
007470 1107 INSC=1
007480 GO TO 246
007490 1121 WRITE (6,1122)
007500 1122 FORMAT (48H0 ACCUMULATOR OVERFLOW, DEN MUST BE TOO SMALL, )
007510 INSC=1
007520 246 IF (INSC) 274,248,274
007530 248 NSTA=NSTA+1
007540 250 CONTINUE
007550 240 K=NSTA-MREG
007560 IF (IFEV) 250,250,252
007570 252 HZF=K/2+MBEG-1
007580 DO 254 I=MBEG,HZF
007590 J=I+MBEG-1
007600 TEMP=XG(I)
007610 TENS=YJ(I)
007620 XG(I) = XG(J)
007630 YJ(I)=YJ(J)
007640 XG(J)=TEMP
007650 YJ(J)=TENS
007660 254 CONTINUE
007670 256 IF (ITRX) 262,262,258
007680 258 DO 260 I=1,HZ
007690 J=I+1-I
007700 TEMP=XJ(I)
007710 TENS=YJ(I)
007720 XJ(I)=XJ(J)
007730 YJ(I)=YJ(J)
007740 XJ(J)=TEMP
007750 YJ(J)=TENS
007760 260 CONTINUE
007770 262 RETURN
007780 270 WRITE (6,2101)
007790 2101 FORMAT (44H0 ERROR IN INPLT TO NTRPS, M IS NEGATIVE, )
007800 INSC=1
007810 GO TO 240
007820 272 H= (XMAX-XMIN)/FLUATF(MDIM-MBEG)
007830 WRITE (6,2102) H
007840 2102 FORMAT (58H0 ERROR IN INPLT TO NTRPS, MINIMUM ALLOWABLE SPACING
007850 8IS 1PE12,3)
007860 INSC=1
007870 GO TO 240
007880 274 WRITE (6,2103) L
007890 2103 FORMAT (43H0 INTR1 WAS UNABLE TO INTERPOLATE IN RANGE 13)
007900 GO TO 240
007910 C FREQUENCY 1051(1,9),1001(50),1003(50),101(500),1011(50),
007920 C 1 1012(0,0,1),104(50),1043(1,0,1)
007930 ENO

```

ENDE PROTOKOLL

ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

ENDE PS&FTACOMP (MV66.00) 1,36

START PS&FTACOMP (MV66.00)

0460*U705AC-TAB="ENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

05.02.72MV10E0

ANFANG PROTOKOLL

```

007940      SUBROUTINE NTRPDF(XJ,YJ,XC,YO,XN,N,K,XMIN,XNAX,INSC,MBEG,MUSED)
007950      REAL*8 XI(200),YI(200),XJ(200),YJ(200),XC(200),YO(200),XMIN(1),
007960      PE/L*8 XI(200),YI(200),XJ(200),YJ(200),XC(200),YO(200),XMIN
007970      C      Z      XMAX(1),XPMUM(1),EPSIL(1)
007980      Z      XMAX      ,XPMUM      ,EPSIL
007990      C      Z      ,XMIN,YSCALE,      PNUM,      PDEN,TEN,XSCALE
008000      Z      ,XMIN,YSCALE,      PNUM,      PDEN,TEN,XSCALE
008010      Z      ,YMIN,YMAX,SEN,TEN,XN,XPIN,XNAX
008020      DIMENSION LUMB(200)
008030      MAXI=(SEN,TEN)=D'AXI(SEN,TEN)
008040      MINI=(SEN,TEN)=D'MINI(SEN,TEN)
008050      ABSF(SEN)=D'ABS(SEN)
008060      INTF(SEN)=D'INT(SEN)
008070      FL'ATF(TEN)=D'FL'AT(TEN)
008080      MDTM = 200
008090      XMAX=X'AX
008100      XMIN=X'IN
008110      X=XN
008120      M=
008130      200 IF (M) 270,201,205
008140      201 M= INTF(X'AX-XMIN)/XH+1.
008150      202 IF (MBEG+M-MDTM=2) 200,272,272
008160      203 MF=MREG+M=1
008170      DO 204 I=MREG,MF
008180      XC(I)=FL'ATF(I-MREG)*XH+XMIN
008190      204 CONTINUE
008200      205 DO 206 I=1,N
008210      XI(I)=XJ(I)
008220      206 CONTINUE
008230      MF=MREG+M=1
008240      NSTA=MREG
008250      MUST=MUSED/2
008260      NS=MUST+1
008270      MF=N+M+1
008280      NFP=M+1
008290      DO 207 I=NS,NFP
008300      NUMB(I)=0
008310      207 CONTINUE
008320      209 IF (MF=NS) 236,210,210
008330      210 DO 226 J=MREG,MF
008340      DO 224 I=NS,MF
008350      214 IF (XC(J)-XI(I)) 216,215,224
008360      215 IF (XC(J+20)-XI(I+200)) 216,216,224
008370      216 NUMB(I)=NUMB(I)+1
008380      GO TO 226
008390      224 CONTINUE
008400      NUMB(NFP)=NUMB(NFP)+1
008410      226 CONTINUE
008420      GO TO 238
008430      236 NUMB(NFP) = M
008440      238 M=0
008450      230 DO 250 L=NS,NFP
008460      IF (NUMB(L)) 250,250,242
008470      242 M= NUMB(L)
008480      NSTA=L-NUST
008490      100 NGON=1
008500      REFA=1,414214
008510      NFIN =NSTA+MUSED=1
008520      DO 9A I=NSTA,NFIN
008530      XI(I) = XJ(I)

```

C460*U705AG-TAB=TEMPKE

SCHR 1 LRZ M TR460

09.02.72MV10EO SEITE

```

008540      VI(I) = YJ(I)
008550  97 CONTINUE
008560      NSTA1=NSTA+1
008570      XSCALE=(XI(NFIN)-XI(NSTA))/10.
008570      YMAX=YI(NSTA)
008570      YMIN=YI(NSTA)
008600  1001 DO 1002 I=NSTA1,NFIN
008610      YMAX=MAX1F(YMAX,YI(I))
008620      YMIN=MIN1F(YMIN,YI(I))
008630  1002 CONTINUE
008640      91 YSCALE = YMAX-YMIN
008650  1003 DO 1004 I=NSTA,NFIN
008660      XI(I) = XI(I) /XSCALE
008670      YI(I) =(YI(I)-YMIN)/YSCALE+.5
008670  1004 CONTINUE
008670      XH=XI/XSCALE
008670      NFIN=NSTA+N-1
008670      HTA=NSTA
008720  1005 EPSIL = .01*XH
008730  101 DO 110 I1= HTA,NFIN
008740      XQ(I1) = XI(I1)/XSCALE
008750      YQ(I1) = 0.0
008760      PNUM =1.0
008770  1011 DO 107 I = NSTA,NFIN
008770      XNUM = XQ(I1) -XI(I)
008790  C1012 IF (ABSF(XNUM)-EPSIL) 102,1013,103
008800  1012 IF (ABSF(XNUM)-EPSIL) 102,102,103
008810  C1013 IF(ABSF(XNUM(2))-EPSIL(2))102,102,103
008820      102 YQ(I1)=YI(I)
008830      GO TO 109
008840      103 PNUM=PNUM*XNUM
008850      PDEN=1.0
008860  C 104 DO 106 J=NSTA,NFIN
008870      104 DO 106 J9=NSTA,NFIN
008880  C1043 IF (I=J) 105,106,105
008890  1043 IF (I=J9) 105,106,105
008900  C 105 PDEN = (XI(I)-XI(J))*PDEN
008910      105 HG1=(XI(I)-XI(J9))
008920      IF(ALOG10(HG1)+DLOG10(PDEN)=150.) 106,1103,1103
008930      PDEN=HG1*PDEN
008940  C1051 IF QUOTIENT OVERFLOW 1109,106
008950      106 CONTINUE
008960      DEN= PDEN*XNUM
008970      IF(DLOG10(YI(I))=DLOG10(DEN)=150.) 107,1121,1121
008970      YQ(I1)=YI(I)/DEN+YQ(I1)
008990  C IF ACCUMULATOR OVERFLOW 1121,107
009000  107 CONTINUE
009010      YQ(I1) = YQ(I1) *PNUM
009020      109 YQ(I1) = (YQ(I1)+.5)*YSCALE+YMIN
009030      XQ(I1) = XQ(I1) * XSCALE
009040  110 CONTINUE
009050      INSG=0
009060      GO TO 246
009070  1103 WRITE (6,1104) NCON,XSCALE
009070      WRITE (6,1108) I1,I,J
009090  1104 FORMAT (8H NCON = I3, 11H, XSCALE = F10.7)
009100  1109 FORMAT (26H OVERFLOW OCCURED AT I1= I4,4H I= I3,4H J= I3)
009110      NCON=NCON+1
009120  1105 DO 1106 I= NSTA,NFIN
009130      XI(I)=XI(I)/MEFA
009140  1106 CONTINUE
009150      XQ(I1)=XQ(I1)*XSCALE

```

0460*U709AG=TAB=HEIKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72HV10EO

```

009160      HTA=II
009170      XM=XH/REFA
009180      XSCALE=XSCALE*REFA
009190      IF (NCON=8) 1005,1005,1107
009200 1107 INSC=1
009210      GO TO 246
009220 1121 WRITE (6,1122)
009230 1122 FORMAT (48H0 ACCUMULATOR OVERFLOW, DEN MUST BE TOO SMALL, )
009240      INSC=1
009250      246 IF (INSC) 274,248,274
009260      248 HTA=HTA*H
009270      250 CONTINUE
009280      240 K=HTA*HBEG
009290      RETURN
009300      270 WRITE (6,2101)
009310 2101 FORMAT (44H0 ERROR IN INPLT TO NTRPSR. M IS NEGATIVE, )
009320      INSC=1
009330      GO TO 240
009340      272 H=(XMAX-XMIN)/FLUATF(MDIM*HBEG)
009350      WRITE(6,2102) H
009360 2102 FORMAT (58H0 ERROR IN INPLT TO NTRPSR. MINIMUM ALLOWABLE SPACING
009370      BIS 1PE12,3)
009380      INSC=1
009390      GO TO 240
009400      274 WRITE (6,2103) L
009410 2103 FORMAT (43H0 INTR1 WAS UNABLE TO INTERPOLATE IN RANGE 13)
009420      GO TO 240
009430 C      FREQUENCY 1051(1,9),1001(50),1003(50),101(500),1011(50),
009440 C      1 1012(0,0,1),104(50),1043(1,0,1)
009450      END
ENDE PROTOKOLL
ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

```

ENDE PS&FTACOMP (PV66,00) 1,12

START PS&FTACOMP (PV66,00)

ANFANG PROTOKOLL

```

009460      SUBROUTINE DGUNG (XG,DENC,NGAS,TEMPI)
009470 C      REAL*8 XG(20), DENC(20)
009480      REAL*8 XG(20), DENC(20), TEMPI,Y9
009490      DIMENSION HEV(3000),EV(3000),BV(200),BI(3000),TEMP(200),U(200),
009500      Z(200),Z(200),CAT(12,2)
009510      COMMON Y,TEMP,HEV,EV,C,NST,N,MST,M,XMIN,XMAX,INSC,HBEG,NUST,BI,
009520      NI,HS,MAXIT,FACH,ZMU,DE,WE,WEZE,WEZE,WEZE,BE,ALPHAR,
009530      GAMMAE,DELTAE, VNIN,BQ,HQ,SPEP,U,BV,Z,ICK,H,K,DES,EPSLNE,RE
009532      Z      DAT,JKUN
009540      V=TEMPI
009550      VA=V*V
009560      VB=VA*V
009570      VC=VB*V
009580      205 DO 210 I=1,NGAS
009590 C      V=TEMPI*XG(I)
009600      Y9 =TEMPI*XG(I)
009610 C      X=V
009620      X=Y9
009630      XA=X*X
009640      XB=X*X*X
009650      XC=X*X*X
009660 C      DENC(I)=WE*X*(XA=2,*V*X)*WEZE+((VA*X=V*X)*3,*XB)*WEZE
009670 C      Z      +((VB*X=V*X)*4,*B,*VA*X=X)*WEZE

```

0460*UT05AG=TAR=HENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

05.02.72MV10EO SEITE

```

009680 C      Z      +((VC*X-V*XC)*5,+(VA*XB-VB*XA)*10,)+VEYE
009681      DENQ(I)=0,
009682      DC204J=1,10
009684      J1=J+1
009686      206 DENQ(I)=DENQ(I)+DAT(J1,IKN)*((V-X)**J-V**J)
009690      217 CONTINUE
009700      RETURN
009710      END
ENDE PROTOKOLL
ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

ENDE PS6FTACOMP ('V66,00) 0,25

START PS6FTACOMP ('V66,00)

```

```

ANFANG PROTOKOLL
009720      FUNCTION GFUNCF(X)
009730      DIMENSION HEV(3000),FV(3000),BV(200),BI(3000),TEMP(200),
009740      Z      Y(200),Z(200),CAT(12,2)
009750      COMMON V,TEMP,HEV,FV,C,KST,N,KST,M,XMIN,XMAX,INSC,NBEG,MUST,BI,
009760      Z      KI,IS,MAXIT,FAC,ZMU,DE,WE,HEXE,WEYE,WEZE,WTE,RE,ALPHA,
009770      Z      GAMMA,DELTA, VMIN,BQ,MQ,SPEC,U,RV,Z,ICK,H,K,DES,EPS,NE,RE,
009772      Z      CAT,IKN
009780      GFUNCF = DAT(10,IKN)*X
009790      DC121J=1,9
009800      J1=10-J
009810      123 GFUNCF = (GFUNCF +DAT(J1,IKN))*X
009820      RETURN
009830      END
ENDE PROTOKOLL

```

Anhang 6

Programm SCHR (s.4.2.2)

```

ANFANG PROTOKOLL
000020      REAL*8 QIRA(2),QIEN(3),QIMS(2),PRFMT(6),PNFT(4)
000030      DIMENSION XI(200,2),YI(200,2),XD(200),V(2000,2),S(2000)
000050      Z      ,SU(2000,4),ETRIAL(200,2)
000060      Z      ,ZIMS(2),ZIRA(2),ZIFN(3),FCALC(200,2),XPRN(5),VPRN(5)
000070      Z      ,DTRMT(15),DLRMT(15),RVF(100,2),RESULT(100,4)
000090      Z      ,VV(100,2),N(2),NL(2),DF(2)
000100      Z      ,RIV(4),WE(2),RE(2),RCNTRD(100,4),RRCN(100,4)
000110      Z      ,DDIV(4),DT(33,4)
000120      COMMON XI,YI,XD,V,XH,KSTA,M,ISTA,M,XMIN,XMAX,INSC,NBEG,MUSED,S,
000130      Z      NI,NS,MAXIT,FAC,ZMU,DE,WE,HEXE,SU
000140      EXPF(SFN)=EXP(SFN)
000170      FLDTAT(MEN)=FLOAT(MEN)
000180      1 CALL TIME (IP)
000190      DECIPI=IP/1.E+5
000200      WRITE (6,160) BEGIN
000210      160 FORMAT ('000 TIME = F10.5)
000220      READ (5,100) ITEST
000230      100 FORMAT (I1)
000240      2 IF (ITEST) 3,400,3
000250      3 READ(5,101)
000260      1011 FORMAT ('7241 PROBLEM NAME DATE

```

0460*U705AG=TAB="ENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

05.02.72HV10EO 5

```

000270      Z
000272 101 FORMAT ( 72H1 PROBLEM NAME DATE
000273      Z
000280      READ (5,102) IIRS,ZMAS1,ZMAS2
000290 102 FORMAT (14,2F10.0)
000300      IKON = 1
000310      READ (5,103) IIRA,IIEI,N(IKON),(DIFRMT(I),I=1,15)
000320 103 FORMAT (314, 15A4)
000330      6 IF (IIRA) 7,8,7
000340      7 NIKON = N (IKON)
000350      READ (5,DIFRMT) (XI(I,IKON),YI(I,IKON),I=1,NIKON)
000360      READ (5,105) ROE,DE(IKON)
000370 105 FORMAT (14,F10.0)
000380      GO TO 17
000390      8 READ (5,104) DE(IKON),RE(IKON),RE(IKON)
000400 17 READ (5,104) XMIM,XPAX,XH,IIRA1
000410 104 FORMAT (3F10.0,14)
000420      READ (5,106) NL(IKON),IIEI1,NET,(DIFRMT(I),I=1,15)
000430 106 FORMAT (314, 15A4)
000440      IF (NL(1)) 13,15,14
000450      14 NL(IKON) = NL(IKON)
000460      READ (5,DIFRMT) (KV(I,IKON),ETRIAL(I,IKON),I=1,NL(IKON))
000470 15 GO TO (1501,1502),IKON
000480 1501 IKON = 2
000490      GO TO 5
000500 1502 LLIF = 100
000510      FLIF = 1
000520      READ (5,107) RI,PS,IPSIG,PAXIT,EPS
000530 107 FORMAT (414,F10.0)
000540      READ (5,144) JROTJ,JROTU
000550 144 FORMAT (13)
000560      READ (5,2000) BE1,AE1,GE1,AE2,AE2,GE2
000570 2000 FORMAT (E14.8)
000580      READ (5,2000) TE
000590      READ (5,144) NPOT
000600      DATA QIRA,QIEN,QIMS,PREFT,PNFT
000610      Z
000620      Z // 'A.U.', 'ANGST', 'A.U.', '1/CM', 'E.V.', 'C12=12'
000630      Z, '16=16', '11H06X', '13HV=4', '11X5HV=1', '13, '11X', '1//',
000640      Z '13V=1', '13HV=2', '13HV=3', '13HV=4'
000650      WRITE(6,101)
000660      10 IF (ABS(ZMAS2)-1.E-9) 12,12,11
000670      11 WRITE (6,121) OIPS(IIRS),ZMAS1,ZMAS2
000680 121 FORMAT (///40H THE MASSES OF THE TWO ATOMS, BASED ON A6, 64, ARE
000690      Z F10.6, 5H AND F10.6///)
000700      IKON=1
000710      GO TO 20
000720      12 WRITE (6,111) OIPS(IIRS),ZMAS1
000730 111 FORMAT (///40H THE REDUCED MASS OF THE TWO ATOMS, BASED ON A6,
000740      Z 5H, IS F10.6)
000750      IKON = 1
000760      20 IF (IIRA) 21,22,21
000770      21 WRITE (6,122) QIRA(IIRA),CIEN(IIEI)
000780 122 FORMAT (///35H THE 10PT POTENTIAL POINTS, R IN A6, 15H AND ENER
000790      ZGY IN A6, 18 H, ARE GIVEN BELOW. // 1X 5(6X1HR10X1FV4X) //)
000800      NIKON = N (IKON)
000810      WRITE (6,114) (XI(I,IKON),YI(I,IKON),I=1,NIKON)
000820 114 FORMAT (1X F10.6,F12.4,F10.6,F12.4,F10.6,F12.4,F10.6,F12.4,
000830      Z F10.6,F12.4)
000840      WRITE (6,123) DE(IKON)
000850 123 FORMAT (47H0 DISSOCIATION ENERGY IN SAME UNITS AS ABOVE IS E20.8)
000860      GO TO 23
000870      22 WRITE (6,127)

```

C460*U70*AG-TAR="E"KF

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72HV10EO SEITE

```

000870 127 FORMAT (50H THE POTENTIAL FUNCTION IS GENERATED INTERNALLY, )
000880 WRITE (6,DTFMT)
000890 23 WRITE (6,124) XMIN,XMAX,XH,QIRA(IIRA1)
000900 124 FORMAT (/ 9H RMIN = F10,7, 9H, RMAX = F10,7, 12H, SPACING =
000910 Z F 10,7, 9H, ALL IN A6)
000920 IF (NL(1)) 25,25,24
000930 24 NLIKON = NL (IKON)
000940 WRITE (6,125) QIEN(IIEI), (KV(I,IKON),ETRIAL(I,IKON),I=1,NLIKON)
000950 125 FORMAT (/20H THE TRIAL ENERGY LEVELS IN A6,16HARE GIVEN BELOW.
000970 Z //1X >(5HLEVEL3X6+ENERGY6X)// (1H I4,1PF16,7,I4,E16,7,
000980 Z I4,E16,7,I4,E16,7,I4,E16,7))
000990 GO TO 18
001000 25 WRITE (6,161) PE(IKON),KE(IKON),PE(IKON)
001010 161 FORMAT (7H PE = F10,2,7H, KE = F10,3,11H, AND RE = F10,6)
001020 18 GO TO (1901,1902), IKON
001030 1901 IKON = 2
001040 GO TO 20
001050 1902 WRITE (6,126) EPS,QIEN(IIEI)
001060 126 FORMAT (//43H CONVERGENCE CRITERION IS ERROR LESS THAN E9,2,
001070 Z 2XA6)
001080 WRITE (6,101)
001090 200 IF (ABS(ZHAS2)-1.E-9)201,201,202
001100 201 ZH1 = ZHAS 1
001110 GO TO 204
001120 202 ZH1 = 7HAS1*4HAS2/(ZHAS1+ZHAS2)
001130 204 ZIMS(1) = 1.0
001140 ZIMS(2) = .9996784
001150 ZIRA(1) = 1.0
001160 ZIRA(2) = 1.889766
001170 ZHU = ZHU * 4IMS(IIMS)
001180 ZIEN(1) = ZHU * 3.643648E3
001190 ZIEN(2) = ZHU * 1.6610826E2
001200 ZIEN(3) = ZHU * 1.339776E2
001210 FACH = 60.201702/ZHU
001220 IPOTGN = 0
001230 NL=N(1)
001240 NL1=NL(1)
001250 N2 = N(2)
001260 NL2 = NL(2)
001270 210 IF (IIRA) 214,212,214
001280 212 CALL POTGEN (IPOTGN,DE,NDE,IIRA,IIEI,RE,ETRIAL,KV,NL,IIEI1,NET,WE,
001290 1ZHU,XHAX,XH IN,XH,FACH,XC,V,M)
001300 IF (IPOTGN-10)213,213,1
001310 213 CALL POTGEN(IPOTGN,DE(2),NDE,IIRA,IIEI,RE(2),ETRIAL(1,2),KV(1,2),
001320 1NL(2),IIEI1,NET,WE(2),ZHU,XHAX,XHIN,XH,FACH,XC,V(1,2),M)
001330 IF (IPOTGN = 10) 226,226,1
001340 214 DO 216 I = 1,N1
001360 YI(I,1) = YI(I,1)*ZIEN(IIEI)
001370 XI(I,1) = XI(I,1) * ZIRA(IIRA)
001380 216 CONTINUE
001410 DE(1) = DE(1)*ZIEN(IIEI)
001420 DE(2) = DE(2)*ZIEN(IIEI)
001430 220 DO 222 I = 1,N2
001440 YI(I,2) = YI(I,2) * ZIEN(IIEI)
001450 XI(I,2) = XI(I,2)*ZIRA(IIRA)
001460 222 CONTINUE
001470 226 XMIN = XMIN*ZIRA(IIRA1)
001480 XMAX = XMAX*ZIRA(IIRA1)
001490 XH = XH *ZIRA(IIRA1)
001500 EPS = EPS * 4IEN(IIEI)
001510 NL2 = NL (2)
001520 DO 235 I = 1,NL2

```

0460*U05AG-TAB=ENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72HV10EO SE

```

001530      ETRIAL(I,2) = ETRIAL(I,2)+ZTEN(IEN1)
001540 235 CONTINUE
001560 236 DO 238 I = 1,NL1
001580      ETRIAL(I,1) = ETRIAL(I,1)+ZTEN(IEN1)
001590 237 CONTINUE
001600 239 IF (NDF) 308,244,240
001610 240 IF (IPOTGN) 244,241,244
001630 241 DO 242 I = 1,N1
001650      VI(I,1)=VI(I,1)-DE(1)
001660 242 CONTINUE
001670      DO 243 I = 1,N2
001680      VI(I,2) = VI(I,2) - DE (2)
001690 243 CONTINUE
001710 244 IF (NET) 308,247,245
001720 308 IA=1
001730      GOTO 3709
001750 245 DO 246 I = 1,NL1
001760      ETRIAL(I,1)=ETRIAL(I,1)-DE(1)+(RE1-AE1*(FLOATF(I-1)+.5)
001770      Z+GE1*(FLOATF(I-1)+.5)**2)*FLOATF(JROTL*(JROTL+1))/FACH
001800 246 CONTINUE
001810      DO 2461 I = 1,NL2
001820      ETRIAL(I,2) = ETRIAL(I,2)-DE(2)+(RE2-AE2*(FLOATF(I-1)+.5)+GE2*(FLO
001830      IATF(I-1)+.5)**2)*FLOATF(JROTU*(JROTU+1))/FACH
001840 2461 CONTINUE
001860 247 DO 248 I = 1,NL1
001870      ECALC(I,1)=ETRIAL(I,1)
001880 248 CONTINUE
001890      DO 2491 I = 1,NL2
001900      ECALC(I,2) = ETRIAL (I,2)
001910 2491 CONTINUE
001920      IF (IPOTGN) 250,249,250
001930 249 NUSED = 8
001940      CALL TIME (IP)
001950      AFTER=IP/1.E+5
001960      XTIC = (AFTER-BEGIN)
001970      BEGIN = AFTER
001972      WRITE(6,131) XTIC
001980 131 FORMAT (23NO TIME BEFORE POTFIT = F10.5)
001990      IKON = 1
001991 2490 N8=N(IKON)
002001      CALL POTFIT(XI(1,IKON),YI(1,IKON),N8,XD,V(1,IKON),N,XH,
002010      Z XMIN, XMAX,INSC,NUSED,FACH)
002020      IF (INSC) 1,2491,1
002030 2491 CALL TIME (IP)
002040      AFTER=IP/1.E+5
002050      XTIC = (AFTER-BEGIN)
002060      BEGIN=AFTER
002070      WRITE(6,132) XTIC
002080 132 FORMAT (20NO TIME FOR POTFIT = F10.5)
002090 250 WRITE (6,108)
002100 108 FORMAT (37NO THE POTENTIAL FUNCTION GENERATED IS ///
002110      Z 1X 5(3X 4HR(A) 6X 7 HV(1/CM) 2X))
002120 252 NPOT4 = NPOT*4
002130      NPOT5 = NPOT*5
002140 254 DO 270 I = 1,N,NPOT5
002150 256 IF (N-I-NPOT4) 258,262,262
002160 258 JFIN = (N-I)/NPOT
002170 260 IF (JFIN) 272,272,264
002180 262 JFIN = 5
002190 264 DO 266 J = 1,JFIN
002200      IPRN = I + NPOT*(J-1)
002210      XPRN(J) = XD(IPRN)*.529166

```

0460*U705AC=TAB=H'ENKE

SCHN 1 LRZ M TR440

05.02.72MV10E0 SEITE

```

002220 VPPN(J) = (V(IPRN,IKON)+DE( IKON))*FACH
002230 266 CONTINUE
002240 IF (VPPN(1) = 1,E6) 268,269,269
002250 267 WRITE(6,141) (XPPN(J),VPPN(J),J=1,JFIN),IPRN
002260 141 FORMAT (1XDPF10,6,1PE12,5,4(OPF10,6,1PE12,5),4X15)
002270 GO TO 270
002280 268 WRITE(6,100) (XPPN(J),VPPN(J),J=1,JFIN),IPRN
002290 100 FORMAT (1X F10,6,F12,4,F10,6,F12,4,F10,6,F12,4,F10,6,F12,4,
002300 Z F10,6,F12,4,4X15)
002310 270 CONTINUE
002320 272 CALL TIME (IX)
002330 AFTER=IP/1,E+5
002340 XTIQ = (AFTER-BEGIN)
002350 BEGIN = AFTER
002360 WRITE (6,135) XTIQ
002370 135 FORMAT (32HO TIME FOR PRINT OF POTENTIAL = F9,4,9H SECONDS.)
002380 GO TO (2721,2729),IKON
002390 2721 IKON = 2
002400 WRITE(6,101)
002410 GO TO 2490
002420 2729 DO 2728 J = 1,M
002430 V(J,1)=FLOAT(JROT1*(JROT1+1))/XO(J)**2+V(J,1)
002440 IF(V(J,1)-1,E+30) 2729,2724,2724
002450 V(J,1)=1,0E+30
002460 2725 V(J,2)=FLOAT(JROTU*(JROTU+1))/XO(J)**2+V(J,2)
002470 IF(V(J,2)-1,E+30) 2728,2727,2727
002480 2727 V(J,2)=1,0E+30
002490 2728 CONTINUE
002510 2722 MTEM=0
002520 LLK=0
002530 KLK=0
002540 274 HLIKON=AL(IKON)
002550 3009 DO285 I=1,HLIKON
002560 IF(IA) 276,276,3007
002570 276 IF (ISCHR(IN),NS,MAXIT,EPS,IPS12,V(1,IKON),XO,S,M,XMIN,
002580 Z XMAX,KV(1,IKON),ECALC(1,IKON),FACH)=1) 284,278,303
002590 3007 IA=0
002600 300 KLK=KLK+1
002610 301 IF (KLK=KLIM) 284,302,302
002620 278 LLK=LLK+1
002630 230 IF (LLK=LLIM) 284,284,304
002640 284 M=ITEM
002650 DO 281 J=1,M
002660 XO(J)=FLOAT(J-1)*XH+XMIN
002670 281 CONTINUE
002680 BYSUM=S(1)**2/XO(1)**2+4,*S(2)**2/XO(2)**2+S(M)**2/XO(M)**2
002690 KSIMP=1
002700 DO 287 J=3,KSIMP,2
002710 BYSUM=2,*S(J)**2/XO(J)**2+4,*S(J+1)**2/XO(J+1)**2+BSUM
002720 287 CONTINUE
002730 GO TO (2875,2871),IKON
002740 2871 DO 2872 J=1,M
002750 SU(J,1)=S(J)
002760 2872 CONTINUE
002770 GO TO 2878
002780 2875 DO 2877 IK=1,NL2
002790 DO 2876 J=1,M
002800 XO(J)=(FLOAT(J-1)*XH+XMIN)*SU(J,IK)
002810 2876 CONTINUE
002820 2879 CONTINUE
002830 CALL SIPP(S,SU(1,IK),M,XH,RESULT(1,IK))
002840 CALL SIPP(S,XO,M,XH,CHTRD(1,IK))

```

0460*U0705AG=TAR=HENKE

SCHR 1 LRZ H-TR440

09.02.72MV10EO S

```

002850 2877 CONTINUE
002860 DO 2882 IK=1,NL2
002870 DO 2881 J=1,M
002880 XO(J)=(FLOAT(J-1)*X+X*IN)**2*SU(J,IK)
002890 2881 CONTINUE
002900 CALL SIMP(S,XU,M,XH,PRON(I,IK))
002910 2882 CONTINUE
002920 2877 BVF(I,IKON)=FACH*BVSIMP*XH/3,
002930 ECALC(I,IKON)=DE(IKON)*FACH+ECALC(I,IKON)
002940 CALL TIME (IP)
002950 AFTER=IP/1.E+5
002960 XTIC=(AFTER-BEGIN)
002970 BEGIN=AFTER
002980 WRITE (6,162) ECALC(I,IKON),BVF(I,IKON),XTIC
002990 162 FORMAT (30H0 SCHR FINDS ENERGY LEVEL G = F11,5,15H 1/CM AND BV =
003000 Z F11,7,9H 1/CM IN F7,4,5H SECONDS, )
003010 285 CONTINUE
003020 GO TO (2852,2851),IKON
003030 2851 IKON=1
003040 GO TO 2722
003050 2852 WRITE (6,101)
003060 WRITE (6,110) LLK
003070 110 FORMAT (38H0 PROGRAM SUCCESSFUL. (MAXIT REACHED 12, 7H TIMES) )
003080 WRITE (6,128)
003090 128 FORMAT (35H0 THE BELOW IS FOR THE LOWER STATE. )
003100 WRITE (6,133)
003110 133 FORMAT (54H0VIB. NO, GIVEN ENERGY CALC. ENERGY DIFFERENCE
003120 Z 13X43HGIVEN DELTA G CALC. DELTA G DIFFERENCE /44X
003130 Z 26HDIFFERENCE = CALC. - GIVEN //)
003140 286 DO 288 I = 1,NL1
003150 ETRIAL(I,1)=ETRIAL(I,1)+DE(1))*FACH
003160 C ETRIAL(I) = (ETRIAL(I) + CF)*FACH
003170 C DIFF=ECALC(I)-ETRIAL(I)
003180 DIFF=ECALC(I,1)-ETRIAL(I,1)
003190 IF (I-1) 290,290,292
003200 292 DGT=ETRIAL(I,1)-ETRIAL(I-1,1)
003210 DGC=ECALC(I,1)-ECALC(I-1,1)
003220 DIFF=DGC-DGT
003230 WRITE (6,136) DGT,DGC,DIFF
003240 136 FORMAT ( 64X3F15,5)
003250 290 WRITE (6,134) KV(I,1),ETRIAL(I,1),ECALC(I,1),DIFF
003260 134 FORMAT (18, 3F15,5)
003270 288 CONTINUE
003280 WRITE (6,130)
003290 130 FORMAT (///28X8HVI8, NO,3X9HCALC. BV ///
003300 DO 294 I=1,NL1
003310 WRITE(6,129) KV(I,1),BVF(I,1)
003320 129 FORMAT (28X17,3F15,8)
003330 294 CONTINUE
003340 WRITE (6,101)
003350 WRITE (6,137)
003360 137 FORMAT (35H0 THE BELOW IS FOR THE UPPER STATE. )
003370 WRITE (6,138)
003380 138 FORMAT (54H0VIB. NO, GIVEN ENERGY CALC. ENERGY DIFFERENCE
003390 Z /44X26HDIFFERENCE = CALC. - GIVEN //)
003400 DO 388 I=1,NL2
003410 ETRIAL (I,2)=(ETRIAL(I,2) + DE(2))*FACH
003420 DIFF=ECALC(I,2)-ETRIAL(I,2)
003430 WRITE (6,134) KV(I,2),ETRIAL(I,2),ECALC(I,2),DIFF
003440 388 CONTINUE
003450 WRITE (6,130)
003460 DO 394 I=1,NL2

```

C460*U705AG=TAB="EUK"

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EO SEIT

```

003540 C WRITE (6,129) KV(1,2),BVF(1,2)
003550 WRITE (6,129) KV(19,2),BVF(19,2)
003560 394 CONTINUE
003570 DO 510 J=1,NL1
003580 DO 510 IK=1,NL2
003590 RCNTRD(J,IK)=RCNTRD(J,IK)*0.529166/RESULT(J,IK)
003610 PRCN(J,IK)=RCNTRD(J,IK)*0.529166**2/RESULT(J,IK)
003620 RESULT(J,IK)=RESULT(J,IK)**2
003630 510 CONTINUE
003640 WRITE (6,500)
003650 500 FORMAT(////24H0 FRANK-CONDON FACTORS )
003660 PREFMT(2)=PREFMT(NL2)
003670 WRITE(6,PREFMT) (KV(J,2),J=1,NL2)
003680 DO 520 J=1,NL1
003710 WRITE (6,508) KV(J,1),(RESULT(J,ILK),ILK=1,NL2)
003720 500 FORMAT(6X,14,4(10X,F10.4,10X))
003730 520 CONTINUE
003740 WRITE (6,514)
003750 514 FORMAT(////32H0 K-CENTROID FACTORS (ANGSTROMS) )
003760 WRITE (6,PREFMT) (KV(J,2),J=1,NL2)
003770 DO 516 J=1,NL1
003800 WRITE (6,508) KV(J,1),(RCNTRD(J,ILK),ILK=1,NL2)
003810 516 CONTINUE
003820 WRITE (6,517)
003830 517 FORMAT(////17H0 F**2-CENTROIDS )
003840 WRITE (6,PREFMT) (KV(J,2),J=1,NL2)
003860 DO 518 J=1,NL1
003880 WRITE (6,508) KV(J,1),(RCNTRD(J,ILK),ILK=1,NL2)
003890 518 CONTINUE
003900 DO 5121 IK=1,NL2
003910 DIV(IK)=0.0
003920 DDIV(IK)=0.0
003940 DO 5121 J=1,NL1
003950 RESULT(J,IK)=RESULT(J,IK)*(TE+ECALC(IK,2)-ECALC(J,1))**3
003960 RCNTRD(J,IK)=RESULT(J,IK)*(TE+ECALC(IK,2)-ECALC(J,1))
003962 WRITE(6,597)KV(IK,2),KV(J,1),RESULT(J,IK)
003963 597 FORMAT(2(14,14)E10.4,14)
003970 5121 CONTINUE
003980 DO 5022 IK=1,NL2
004000 DO 5022 J=1,NL1
004010 DIV(IK)=AMAX1(DIV(IK),RESULT(J,IK))
004020 DDIV(IK)=AMAX1(DDIV(IK),RCNTRD(J,IK))
004030 5022 CONTINUE
004040 DO 5023 IK=1,NL2
004060 DO 5023 J=1,NL1
004070 RESULT(J,IK)=RESULT(J,IK)/DIV(IK)*10.0
004080 RCNTRD(J,IK)=RCNTRD(J,IK)/DDIV(IK)*10.0
004090 5023 CONTINUE
004100 WRITE (6,5024)
004110 5024 FORMAT(////48H0 RELATIVE INTENSITY(QUANTUM/SEC) SCALED TO TEN )
004120 WRITE (6,PREFMT) (KV(J,2),J=1,NL2)
004140 DO 5026 J=1,NL1
004150 WRITE (6,509) KV(J,1),(RESULT(J,ILK),ILK=1,NL2)
004170 500 FORMAT(6X,14,4(12X,F6.3,12X))
004180 5026 CONTINUE
004190 WRITE (6,5030)
004200 5030 FORMAT(////47H0 RELATIVE INTENSITY(ENERGY/SEC) SCALED TO TEN )
004210 WRITE (6,PREFMT) (KV(J,2),J=1,NL2)
004230 DO 5027 J=1,NL1
004250 WRITE(6,509) KV(J,1),(RCNTRD(J,ILK),ILK=1,NL2)
004260 5027 CONTINUE
004270 WRITE (6,5031)

```

0460*U705AG-TAB="EINKE

SCHR 1 LRZ M TR440

06.02.72MV10EO SE

```

004280 5021 FORMAT(////12HO CONSTANTS )
004290 WRITE (6,144) JROUTL,JROUTU
004300 WRITE(6,2111) TE,BE1,BE2,AE1,AE2,GF1,GE2
004310 2111 FORMAT (E15,7)
004320 GO TO 1
004330 302 WRITE (6,112) KLIM
004340 112 FORMAT (26HO SCHR NOT SUCCESSFUL FOR I2, 28HTH TIME, GO TO NEXT P
004350 ZPGOLEY. )
004360 GO TO 1
004370 304 WRITE (6,113) LLIM,I
004380 113 FORMAT (28HO SCHR DID NOT CONVERGE FOR I2,17HTH TIME WHEN I = I3)
004390 306 GO TO 1
004400 308 WRITE (6,120)NDE
004410 120 FORMAT (25HO ERROR IN INPUT NDE = I10)
004420 GO TO 1
004430 400 PEAC(5,144)I
004440 PEAC(5,2001)((DT(IC,IT),IT=1,4),IC=1,33)
004450 2C01 FORMAT(4(E15,8))
004460 WRITE(3,144)I
004470 DO 2003 IT=1,1
004480 DO 2003 IC=1,33
004490 IF (DT(IC,IT)) 2004,2005,2004
004500 2C04 WRITE(3,2007) DT(IC,IT)
004510 GUTC2003
004520 2005 WRITE(3,2006)
004530 2003 CONTINUE
004540 WRITE(3,2008)
004550 2C03 FORMAT(1H )
004560 2C07 FORMAT(E15,8)
004570 2C06 FORMAT(1 0,00000000 )
004580 END

```

ENDE PROTOKOLL

ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

ENDE PS6FTACOMP (MV66,00) 3,94

START PS6FTNCOMP (MV66,00)

ANFANG PROTOKOLL

```

004440 SUBROUTINE PUTFIT (XI,YI,N,XQ,V,M,XH,XMIN,XMAX,INSC,NUSED,FACH)
004450 DIMENSION XI(400),YI(400),XQ(2000),V(2000)
004460 EXPF(SEN)=EXP(SEN)
004470 240 HBEG=1
004480 XMAX=XMAX
004490 XMIN=XMIN
004500 250 IF (XMIN=XI(1)) 252,254,254
004510 252 XMAX=XI(1)
004520 CALL MINFIT (XI,YI,N,XQ,V,M,XH,XMIN,XMAX,INSC,FACH)
004530 IF (INSC) 712,253,712
004540 253 HT=M
004550 XMIN=X(MT)+XH
004560 HBEG=M+1
004570 254 M=0
004580 XMAX=XMAX
004590 NL=N+1
004600 256 IF(XMAX=XI(NL)) 260,260,258
004610 258 XMAX=XI(NL)
004620 260 CALL NTRPSR(XI,YI,XQ,V,M,N,XH,XMIN,XMAX,INSC,HBEG,NUSED)
004630 IF (INSC) 712,262,712
004640 262 IF (XMAX=XMAX) 267,267,264
004650 264 HBEG=M+HBEG

```

00460=U705AG=TAB=HEIKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EO SEITE

```

004660      XMIN=X*(MBEG=1)+XH
004670      XMAX=X*AXT
004680      266 CALL MAXFIT (X,Y,N,XD,V,H,XH,XMIN,XMAX,INSC,FACH,MBEG)
004690      267 XMIN=X*INT
004700      H=H+MBEG=1
004710      712 RETURN
004720      END

```

ENDE PROTOKOLL

ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

ENDE PS&FTNCOMP (MV66,00) 0,25

START PS&FTNCOMP (MV66,00)

ANFANG PROTOKOLL

```

004730      SUBROUTINE MINFIT (X,Y,N,XD,V,H,XH,XMIN,XMAX,INSC,FACH)
004740      DIMENSION X(400),Y(400),XC(2000),V(2000)
004760      R12FUF(X9)=A/X9**12+C
004770      H=TFIX ((X*AX-XMIN)/XH)+1
004780      A=(Y(1)-Y(2))/(1./X(1)**12-1./X(2)**12)
004790      C=Y(1)-A/X(1)**12
004800      212 DO 214 I=1,H
004810      XC(I)=FLOAT(I-1)*XH+X*IN
004820      V(I)=R12FUF(XC(I))
004830      214 CONTINUE
004840      A=A*FACH*.529166**12
004850      C=C*FACH
004860      WRITE(6,101) A,C
004870      101 FORMAT (70H0 LEFT END OF POTENTIAL FUNCTION IS FOUND FROM Y=A/X**1
004880      Z2+C, WHERE A = 1PE14,7, GH AND C = E14,7 )
004890      RETURN
004900      END

```

ENDE PROTOKOLL

ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

ENDE PS&FTNCOMP (MV66,00) 0,19

START PS&FTNCOMP (MV66,00)

ANFANG PROTOKOLL

```

004910      SUBROUTINE MAXFIT (X,Y,N,XD,V,H,XH,XMIN,XMAX,INSC,FACH,MBEG)
004920      DIMENSION X(400),Y(400),XC(2000),V(2000)
004930      R6FUF(X9)=A/X9**8
004940      L=H=1
004950      B=ALOG10(Y(L)/Y(N))/ALOG10(X(N)/X(L))
004960      A=Y(L)*X(N)**8
004970      H=TFIX ((XMAX-XMIN)/XH)+1
004980      MFN=MBEG+H=1
004990      202 DO 204 I=MFN,MBEG
005000      XC(I)=FLOAT(I-MBEG)*XH+XMIN
005010      V(I)=R6FUF(XC(I))
005020      204 CONTINUE
005030      A=A*FACH*.529166**8
005040      WRITE(6,206) A,B
005050      206 FORMAT (68H0 RIGHT END OF POTENTIAL FUNCTION IS FOUND FROM Y=A/X**
005060      ZB, WHERE A = E14,7, GH AND B = E14,7)
005070      RETURN
005080      END

```

ENDE PROTOKOLL

ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

0460*UT05AG-TAB="E"KE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EQ

ENDE PS6FTNCOMP (MV6A,00) 0,20

START PS6FTNCOMP (MV6A,00)

ANFANG PROTOKOLL

```

005090      SUBROUTINE MTRPSR (XJ,YJ,X7,Y0,XN,I,K,XNIN,XNAX,INSC,MREG,NJSED)
005100      DIMENSION XI(400),YI(400),XD(2000),YD(2000),XJ(400),YJ(400),
005110      Z      NHHH(100)
005120      ABSF(SEN)=ABS(SEN)
005130      FLDATE(MPN)=FLOAT(MEN)
005170      HUIVN=2000
005170      XMIX = XMIX
005170      XMIX=XMIN
005270      XM = ABSF(XN)
005210      H=K
005270      IREV=0
005270      IREX=0
005240      200 IF (I) 270,201,206
005250      201 H=INT (ABSF((XMIX-XMIN)/XM))+1
005260      IF (H+MBEG-HUIMH-2) 207,272,272
005270      202 HF=MBEG+H-1
005280      IF (XMIX=XMIN) 203,204,204
005290      203 XMIN=XMIX
005300      XMIX=XMIN
005310      IREV = 1
005320      204 DO 205 I = MBEG, HF
005330      XU(I) = FLDATE(I-MBEG)*XM+XMIN
005340      205 CONTINUE
005350      206 DO 207 I=1,N
005360      XI(I) = XJ(I)
005370      207 CONTINUE
005380      MF=MBEG+H-1
005370      HSTA=MBEG
005400      MUST=MUSED/2
005410      NS=MUST+1
005420      NF=NS+1
005430      NFP=MF+1
005440      DO 208 I=NS,NFP
005450      NUMB(I)=0
005460      208 CONTINUE
005470      IF (XD(MF)=XU(MBEG)) 209,211,211
005480      209 H2=M/2
005470      H2F=MBEG+H2-1
005470      DO 210 I=MBEG,H2F
005510      K=MF+MBEG-I
005520      TEMP=XI(I)
005530      XJ(I)=XJ(K)
005540      XD(K)=TEMP
005550      210 CONTINUE
005560      IREV=1
005570      211 IF (XI(H)=XI(1)) 212,216,216
005580      212 H2=N/2
005590      DO 214 I = 1,N2
005600      K= N+1-I
005610      TEMP=XJ(I)
005620      TENS=YJ(I)
005630      XJ(I) = XJ(K)
005640      YJ(I)=YJ(K)
005650      XJ(K)=TEMP
005660      YJ(K)=TENS

```

0460=U705AG-TAB=HENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EO SEITE

```

005670 214 CONTINUE
005680 IREX=1
005690 216 IF (MF=NS) 236,218,218
005700 218 DO 226 J=HREG,MF
005710 DO 224 I=NS,MF
005720 220 IF (X0(J)=X1(I)) 222,222,224
005730 222 NUMB(I)=NUMB(I)+1
005740 GO TO 226
005750 224 CONTINUE
005760 NUMB(NFP) = NUMB(NFP)+1
005770 226 CONTINUE
005780 GO TO 238
005790 236 NUMB(NFP)=N
005800 238 N=0
005810 230 DO 250 L=NS,NFP
005820 IF (NUMB(L)) 250,250,242
005830 242 N=NUMB(L)
005840 NSTA=L-N*ST
005850 100 NCPN=1
005860 REFA=1,414214
005870 NFIN=NSTA+NUSED-1
005880 DO 90 I=NSTA,NFIN
005890 XI(I) = XJ(I)
005900 YI(I) = YJ(I)
005910 98 CONTINUE
005920 NSTA1=NSTA+1
005930 XSCALE=(XI(NFIN)-XI(NSTA))/10.
005940 IF (XSCALE) 995,991,995
005950 991 XSCALE=1.
005960 995 YMAX=YI(NSTA)
005970 YMIN=YI(NSTA)
005980 1001 DO 1002 I=NSTA1,NFIN
005990 YMAX=AMAX1(YMAX,YI(I))
006000 YMIN=AMIN1(YMIN,YI(I))
006010 1002 CONTINUE
006020 91 YSCALE = YMAX-YMIN
006030 IF (YSCALE) 915,915,1003
006040 915 YSCALE=1.
006050 1003 DO 1004 I=NSTA,NFIN
006060 XI(I) = XI(I) /XSCALE
006070 YI(I) = (YI(I)-YMIN)/YSCALE+.5
006080 1004 CONTINUE
006090 XM=ABS(XN)/XSCALE
006100 NFIN=NSTA+M-1
006110 HTA=NSTA
006120 1005 EPSIL=.01*XM
006130 101 DO 110 II=HTA,NFIN
006140 X0(II) = X0(II)/XSCALE
006150 Y0(II) = 0.0
006160 PNUM=1.0
006170 1011 DO 107 I = NSTA,NFIN
006180 XNUM = X0(II) -XI(I)
006190 1012 IF (ABS(XNUM)=EPSIL) 102,102,103
006200 102 Y0(II)=YI(I)
006210 GO TO 109
006220 103 PNUM=PNUM*XNUM
006230 PDEN=1.0
006240 104 DO 106 J=NSTA,NFIN
006250 1043 IF (I=J) 105,106,105
006270 105 H01=(XI(I)-X1(J))
006280 IF (ALOG(ABS(H01))+ALOG(ABS(PDEN)))=345. 1061,1103,1103
006290 1061 PDEN=H01*PDEN

```

00600*U705AG=TAB="ENKPF

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EO SE

```

006310 106 CONTINUE
006320 DE=" PDEM*XNUM
006330 IF (ALOG10(ABS(YI(I)))-ALOG10(ABS(DEN))-150,) 1071,1121,1121
006340 1071 Y0(I)=YI(I)/(DEN*Y0(I))
006350 107 CONTINUE
006370 Y0(I) = Y0(I) *PNUM
006380 109 Y0(I) = (Y0(I),5)*YSCALE*YMIN
006390 X0(I) = X0(I) * XSCALE
006400 110 CONTINUE
006410 INSC=0
006420 GO TO 246
006430 1103 WRITE (6,1104) NCON,XSCALE
006440 WRITE (6,1108) II,I,J
006450 1104 FORMAT (8H NCON = I3, 11H, XSCALE = F10,7)
006460 1108 FORMAT (26H OVERFLOW OCCURRED AT II= I4,4H I= I3,4H J= I3)
006470 NCON=NCON+1
006480 1105 DO 1106 I= NSTA,NFIN
006490 XI(I)=XI(I)/REFA
006500 1106 CONTINUE
006510 X0(I)=X0(I)*XSCALE
006520 HTA=II
006530 XM=XI/REFA
006540 XSCALE=XSCALE*REFA
006550 IF (NCON=8) 1005,1005,1107
006560 1107 INSC=1
006570 GO TO 246
006580 1121 WRITE (6,1122)
006590 1122 FORMAT (48H0 ACCUMULATOR OVERFLOW, DEN MUST BE TOO SMALL, )
006600 INSC=1
006610 246 IF (INSC) 274,248,274
006620 248 HSTA=HSTA+M
006630 250 CONTINUE
006640 240 K=HSTA+MBEG
006650 IF (IREV) 256,256,252
006660 252 HZF=K/2+MBEG-1
006670 DO 254 I=MBEG,HZF
006680 J=I+MBEG-1
006690 TEMP=X0(I)
006700 TENS=Y0(I)
006710 X0(I) = X0(J)
006720 Y0(I)=Y0(J)
006730 X0(J)=TEMP
006740 Y0(J)=TENS
006750 254 CONTINUE
006760 256 IF (IREX) 262,262,258
006770 258 DO 260 I=1,N2
006780 J=N+1-I
006790 TEMP=XJ(I)
006800 TENS=YJ(I)
006810 XJ(I)=XJ(J)
006820 YJ(I)=YJ(J)
006830 XJ(J)=TEMP
006840 YJ(J)=TENS
006850 260 CONTINUE
006860 262 RETURN
006870 270 WRITE (6,2101)
006880 2101 FORMAT (44H0 ERROR IN INPUT TO NTRPST. M IS NEGATIVE, )
006890 INSC=1
006900 GO TO 240
006910 272 H= (XMAX-XMIN)/FLOAT(MOIMM+MBEG)
006920 WRITE(6,2102) H
006930 2102 FORMAT (38H0 ERROR IN INPUT TO NTRPSR. MINIMUM ALLOWABLE SPACING

```

0060*U705AG-TAR-MENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EO SEITE

```

006940      815      1PE12,3)
006950      INSC=1
006960      GO TO 240
006970      274 WRITE (6,2103) L
006980      2103 FORMAT (43H0 INTR1 WAS UNABLE TO INTERPOLATE IN RANGE      13)
006990      GO TO 240
007020      END
ENDE PROTOKOLL
ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

ENDE PS&FTACOMP (MV66,00)      1,32

START PS&FTNCOMP (MV66,00)

```

```

ANFANG PROTOKOLL
007030      SUBROUTINE SIMP(S,SS,N,H,RESULT)
007050      DIMENSION S(2000),SS(2000)
007060      SUM=0.0
007070      DO 1 J=2,N,2
007080      1 SUM=SUM+2.0*SS(J)*SS(J)+4.0*S(J-1)*SS(J-1)
007090      RESULT=SUM*H(3.0
007100      RETURN
007110      END
ENDE PROTOKOLL
ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

```

ENDE PS&FTACOMP (MV66,00) 0,11

START PS&FTNCOMP (MV66,00)

```

ANFANG PROTOKOLL
007120      SUBROUTINE PUTGEN(IPOTGN,CE,NDE,IIPA,IEN,RE,ETRIAL,KV,NL,IEN1,
007130      Z      NET,WE,XPL,XPAX,XMIN,XH,FACH,XD,V,M)
007140      1 IPOTGN=10
007150      RETURN
007160      END
ENDE PROTOKOLL
ENDE DER SYNTAXPRUEFUNG

```

ENDE PS&FTACOMP (MV66,00) 0,09

START PS&FTNCOMP (MV66,00)

```

ANFANG PROTOKOLL
007170      FUNCTION ISCHR(NI,NS,MAXIT,EPS,IPSTQ,V,P,S,N,RMIN,RMAX,KV,EQ,FACH)
007180      DIMENSION V(2000,2),S(2000),P(2000),Y(3)
007190      EXPF(SEN)=EXP(SEN)
007210      SQRTF(SEN)=SQRT(SEN)
007220      ABSF(SEN)=ABS(SEN)
007240      IF(NI=1)6,4,6
007250      4 EPPIN=EQ*FACH
007260      WRITE (6,5) KV,EPRIN
007270      5 FORMAT (47H1SCHR= SOLUTION OF RADIAL SCHR. EQUATION FOR V=13, 9X
007280      Z      7HETRIAL= 1PE15,7, 9H (1/CM) )
007290      WRITE(6,3)
007300      3 FORMAT(70H0 ITER      E      F(E)      DF(E)
007310      Z      D(E)      )
007330      6 K=0
007340      H=(RMAX-RMIN)/FLOAT (N-1)

```

0460*U705AG=TAB="EIKF

SCHR 1 LRZ M TR440

09,02,72MV10EO SE

```

007350      H2=H**2
007360      R HV=F2/12
007370      E=EC
007380      TEST=-1.
007390      DE=C.
007400      12 DO 171 IT=1,MAXIT
007410      20 P(I)=1.E=30
007430      22 GN=V(I,1)=E
007450      34 GI=V(I-1,1)=E
007460      IF(GI) 35,36,36
007470      35 WRITE (6,809)
007480      *99 FORPAT(50H DIFFERENCE EQUATION SOLUTION TECHNIQUE FAILS
007490      ISCHS=2
007500      GO TO 250
007510      36 P(I+1)=P(N)*EXP((2*MAX*SQRT(GN)-(MAX-H)*SQRT(GI))
007530      38 Y(1)=(1.-HV*GN)*P(N)
007540      40 Y(2)=(1.-HV*GI)*P(N+1)
007550      K=0
007560      44 H=-2
007570      46 Y(3)=Y(2)+((Y(2)-Y(1))+H2*GI)*P(M+1))
007600      48 GI=Y(3,1)=E
007610      50 P(I)=Y(3)/(1.-HV*GI)
007620      52 IF(K) 54,70,54
007630      54 K=0
007640      H1=H+1
007650      PH=P(I1)
007660      55 DO 54 J=M1,H
007670      56 P(J)=P(J)/PH
007680      58 Y(1)=Y(1)/PH
007690      60 Y(2)=Y(2)/PH
007710      62 Y(3)=Y(3)/PH
007720      GI=Y(I+1,1)=E
007740      GO TO 46
007750      70 IF(ABS(P(M))-ABS(P(M+1))) 190,90,72
007760      72 IF(Y=2) 70,90,81
007780      81 Y(1)=Y(2)
007790      82 Y(2)=Y(3)
007800      84 H=-1
007810      86 GO TO 46
007820      90 PH=P(I)
007830      HSAVE=H
007840      92 Y(I)=Y(2)/PH
007850      94 DO 94 J=M,M
007860      96 P(J)=P(J)/PH
007870      100 P(1)=1.E=20
007890      102 Y(1)=C.
007910      104 GI=V(1,1)=E
007930      106 Y(2)=(1.-HV*GI)*P(1)
007940      K=0
007950      108 DO 132 I=2,H
007970      110 Y(3)=Y(2)+((Y(2)-Y(1))+H2*GI)*P(I+1))
007990      112 GI=V(I,1)=E
008000      114 P(I)=Y(3)/(1.-HV*GI)
008010      116 IF(K) 118,130,118
008020      118 K=0
008030      I1=I+1
008040      PH=P(I1)
008050      DO 120 J=1,I1
008060      120 P(J)=P(J)/PH
008080      122 Y(1)=Y(1)/PH
008090      124 Y(2)=Y(2)/PH
008100      126 Y(3)=Y(3)/PH

```

0460=U705AG-TAB=HENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72HV10FO SEITE

```

008120      GI=V(I1,1)=E
008130      GO TO 110
008150      130 Y(1)=V(2)
008160      132 Y(2)=Y(3)
008170      134 FM=F(Y)
008172      IF(ABS(PM)-1,E-10) 145,145,135
008170      C 135 VOUT=Y/PM
008200      135 VOUT=Y(1)/PM
008210      136 VM=Y(3)/PM
008220      138 DO140 J=1,N
008230      140 P(J)=P(J)/PM
008240      142 DF=Q,
008250      144 DO 146 J=1,N
008260      146 DF=DF-C(J)**2
008280      148 F=(VOUT-YIN+2,*VM)/N2+(V(M,1)-E)
008290      DCLD=DE
008300      IF(X) 149,150,149
008310      149 F=7.999999F+29
008320      DF=-F
008330      DE=ABS (.0001*E)
008340      GO TO 152
008350      150 DE=-F/DF
008360      152 IF(XI=1)164,162,164
008370      156 EQUIVAT( 1M0 14, 2X, 1P4E16,7,5X,29H THE CROSSING PT. OCCURS A
IT I4)
008390      162 EPSIN = E*FACH
008400      DEPRIN= DE*FACH
008410      WRITE(A,156) IT,EPRIN,F,CF,DEPRIN,MSAVE
008420      164 EQLO=E
008430      E=F+DE
008440      166 TEST=AMAX1(ABS (DCLD)-ABS (DE),TEST)
008450      168 IF(TEST) 171,170,170
008460      170 IF(ABS (E-EQLO)-ABS (EPS)) 172,172,171
008470      171 CONTINUE
008480      ISCHR=1
008490      GO TO 173
008500      172 ISCHR=0
008510      173 KV=Q
008520      NL=N+2
008530      174 DO 192 J=3,NL
008540      176 IF(P(J)) 178,177,177
008550      177 IF(P(J-1)) 180,192,192
008558      178 IF(ABS(P(J-1))-1,E-11) 270,270,1781
008560      1781 IF (P(J-1)) 192,270,184
008570      180 IF (P(J+1)) 192,182,182
008580      182 IF(P(J-2)) 190,192,192
008590      184 IF(P(J+1)) 186,192,192
008600      186 IF(P(J-2)) 192,190,190
008610      270 IF(P(J+1)) 280,192,192
008620      280 IF(P(J-2)) 192,192,190
008630      190 KV=KV+1
008640      192 CONTINUE
008650      200 SN=SQRT (-H*DF)
008660      202 DO 204 J=1,N
008670      204 S(J)=P(J)/SN
008680      208 E=E*FACH
008690      IF(NS=1) 236,210,236
008700      210 IPSIA=IPSIQ*300
008710      IPSIA=IPSIQ*49
008720      IPSIC=IPSIQ*250
008730      IPSIO=IPSIQ*20
008740      DO 234 JF=1,N,IPSI A

```

0460*U705AG-TAB=HENKE

SCHR 1 LRZ M TR440

09.02.72MV10EO SE17

```

008750 214 FORMAT(47H1SCHR- SOLUTION OF RADIAL SCHR. EQUATION FOR V= 13, 7H
008760 X E= 1PE15,7 /20H0 I S(1) 5(20H I S(1) )
008770 218 WRITE(6,214)KV,E
008780 220 JL= MINO(JF+IPSI(P,N)
008790 222 DO 234 J=JF,JL,IPSIQ
008800 224 IL= MINO(J+IPSI(P,N)
008810 228 FORMAT(6(I5,1PE15,7))
008820 232 WRITE (6,228) (I,S(I),I=J,IL,IPSIQ)
008830 234 CONTINUE
008840 236 EC=E
008850 IF(NS=33) 274,875,874
008860 875 WRITE(6,876) KV,E
008870 876 FORMAT(50H0 SOLUTION OF RADIAL SCHROEDINGER EQUATION FOR V = 13,
008880 1 7H E= 1PE15,7 )
008890 874 CONTINUE
008900 250 RETURN
008910 END
ENDE PRGTXGILL

```

Anhang 7

Programm BANURS (s.6.3.)

```

00010 'BEGIN'
00020 'FTEGER' A,Z,V1,V2,JA,JE,J1,J2,VA1,VE1,VA2,VE2,K,,
00030 'REAL' I1,IM1,MX1,UY1,Z1,UT1,B1,AL1,GM1,OL1,D1,BT1,UM2,UX2,UY2,UZ2,UT2,
00040 AL2,GM2,OL2,F12,U2,BT2,Z1,Z2,Z12,Z22,W13,W23,W14,W24,W15,W25,G1,G2,F1,F2,BV1,
00050 BV2,BV1,BV2,W11,W12,P,R,T,L,EX,E2,
00060 READ(I1,GM1,UX1,UY1,Z1,UT1,B1,AL1,GM1,OL1,F11,U1,BT1,UM2,UX2,UY2,UZ2,UT2,B2,
00070 AL2,GM2,OL2,F12,U2,BT2,Z1),
00080 READ(VA1,VE1,VA2,VE2),
00090 L=0,L=0,K=0,
00100 'BEGIN'
00110 'ARRAY' D(VA2,VE2),E(VA1,VE1,VA2,VE2),
00120 'F' K V1.=VA1'STEP'1'UNTIL'VE1'00'
00130 'BEGIN'
00140 'F' K V2.=VA2'STEP'1'UNTIL'VE2'00'
00150 'BEGIN'
00160 F(V1,V2/).=0.,
00170 'END',
00180 'END',
00190 'F' K N.=1'STEP'1'UNTIL'Z'DU'
00200 'BEGIN'
00210 READ(V1,V2,EX),
00220 W1.=V1+0., W12.=W1*W1., W13.=W12*W1., W14.=W13*W1., W15.=W14*W1.,
00230 BV1.=B1+AL1*W1+GM1*W12+OL1*W13+P*W14.,
00240 W2.=F12+0., W22.=W2*W2., W23.=W2*W2., W24.=W23*W2., W25.=W24*W2.,
00250 BV2.=B2+AL2*W2+GM2*W22+OL2*W23+P*W24.,
00260 EX.=EX+(BV1+BV2)*(BV1+BV2)/4*(BV1-BV2),
00270 F(V1,V2/).=EX,
00280 'END',
00290 PAGE,,
00300 'OUTPUT(1,('133'))',
00310 'F' K V2.=VA2'STEP'1'UNTIL'VE2'00'
00320 'BEGIN'
00330 'OUTPUT(1,('1-5ZU'))',V2),
00340 'OUTPUT(1,('138'))',
00350 'END',
00360 'OUTPUT(1,('1/'))',
00370 'OUTPUT(1,('1/'))',
00380 'F' K V1.=VA1'STEP'1'UNTIL'VE1'00'
00390 'BEGIN'
00400 W1.=V1+0., W12.=W1*W1., W13.=W12*W1., W14.=W13*W1., W15.=W14*W1.,
00410 G1.=GM1*W1+UX1*W12+UY1*W13+OL1*W14+UT1*W15.,
00420 'OUTPUT(1,('1-2U'))',W1),
00430 'F' K V2.=VA2'STEP'1'UNTIL'VE2'00'
00440 'BEGIN'
00450 W2.=V2+0., W22.=W2*W2., W23.=W2*W2., W24.=W23*W2., W25.=W24*W2.,
00460 G2.=GM2*W2+UX2*W22+UY2*W23+UZ2*W24+UT2*W25.,
00470 P.=J1+G1-G2.,
00480 T(V2/).=P.,
00490 'OUTPUT(1,('1-6Z,2U'))',P),
00500 'END',
00510 'OUTPUT(1,('1/'))',

```

0258#0705AG-TAB-MENKE

BANURS LRZ M TR440

17.02.71 M

```

000530  LOTPL (1,('138')),,
000533  IF (V2.#V2)STEP11:ATILV21001
000540  'BEGIN'
000550  IF (V1-V2/)'GREATER'DITHEN'
000560  'BEGIN'
000570  CTIME (1,('64.20'))E(/V1,V2/)),,
000580  C(/V2/).=(/V2/)-E(/V1,V2/)),,
000590  'END'
000600  'ELSE'
000610  LOTPL (1,('109')),,
000620  'END'
000630  LOTPL (1,('1')),,
000640  LOTPL (1,('134')),,
000650  IF (V2.#V2)STEP11:ATILV21001
000660  'BEGIN'
000670  IF (V1-V2/)'GREATER'DITHEN'
000680  'BEGIN'
000690  CTIME (1,('64.20'))D(/V2/)),,
000700  .#4+D(/V2/)*D(/V2/)) L=L+D(/V2/)),,
000710  L.#4+L,,
000720  'END'
000730  'ELSE'
000740  LOTPL (1,('108')),,
000750  'END'
000760  LOTPL (1,('1')),,
000770  LOTPL (1,('1')),,
000780  'END'
000790  L.#L/X,, T1=TI-L,,
000800  PATH=(L,T1))
000810  'END'
000820  'END'
ENDE PROGRAM

```

ENDE PS61000000P .RECHENZEIT:0.94 SEK.
 BRUNIERL

START PS6001SEGM MV 07

ENDE PS6001SEGM .RECHENZEIT:1.73 SEK.
 D STARTE, DUMP=A-REST, DUMMER=106'12J5, DATEI=4-SIANZ,

DATEN=/ FREMD

START STOP

Zusammenfassung

Zu Beginn dieser Arbeit wird eine kurze Einführung in die Theorie der Resonanzfluoreszenz (RF) zweiatomiger Moleküle gegeben (Kap. 2). Die Energieterme werden mit Hilfe der Molekülkonstanten konstruiert. Dann werden die Auswahlregeln angegeben, die im einfachsten Fall zur Anregung einer einzelnen Rotationsniveaus durch Absorption monochromatischer (Laser-)Strahlung führen, sowie zur Emission der Dubletts und Obertöne des RF-Spektrums. Die Abhängigkeit des Dublett-Abstandes von den Quantenzahlen J' und v'' wird angegeben.

Neben der RF-Emission können auch strahlungslose Übergänge von dem angeregten Niveau aus stattfinden. Davon handelt der Abschnitt 2.5.: 'Fluoreszenzlöschung und Energieübertragung durch Stöße'.

Für die Intensität der RF-Übergänge ist das Franck-Condon-Prinzip (FC-Prinzip) maßgeblich. Es werden zwei Methoden besprochen, um aus den Moleküldaten mit Hilfe des FC-Prinzips die Intensitäten von Schwingungsübergängen $v' \rightarrow v''$ zu berechnen:

1. Die Methode von HUTCHISSON-BROWN /9, 29, 30/, bei der harmonische Potentiale verwendet werden, liefert einen analytischen Ausdruck für die Intensität, der sich leicht programmieren läßt.
2. Das Verfahren von ZARE /81/ verwendet die RKR-Methode, um aus den Moleküldaten ein realistisches Potential zu konstruieren. Die Lösung der radialen Schrödingergleichung mit einer numerischen Methode liefert die Wellenfunktionen, aus denen die FC-Faktoren berechnet werden.

In 2.7. werden einige Eigenschaften des Ramaneffekts und des Resonanzramaneffektes beschrieben. Anhand experimenteller Befunde (Bandenkontur, Intensitätsverhältnisse der Obertöne, Depolarisationsgrad, Druckabhängigkeit der Intensität, Löschbarkeit durch Fremdgas) und der Lebensdauer des angeregten Niveaus (beim Ramaneffekt: des Zwischenniveaus) wird die RF gegen den (Resonanz-)Ramaneffekt abgegrenzt.

Im experimentellen Teil (Kap. 3) werden die Handhabung des Jod- und Bromdampfes, sowie die drei verwendeten Meßanordnungen erläutert. Es folgt eine kurze Beschreibung des von HALLDORSSON /23/ gebauten Fabry-Pérot-Interferometers (FPI), sowie seiner Anwendung zum Messen von Dublettabständen. Diese lassen sich mit dem FPI so genau ermitteln, daß daraus eindeutige Zuordnungen für die Rotationsquantenzahl J' abgeleitet werden können. Dies ist die einfachste Methode, eine genaue Zuordnung von J' zu erhalten.

In Kap. 4 werden die verwendeten Rechenmethoden und Rechenprogramme erläutert. Es wurde ein Computerprogramm (SIMUL, s. 4.1.2.) geschrieben, mit dem man aus den Molekülkonstanten die durch Absorption monochromatischer Strahlung angeregten Niveaus, sowie die spektrale Lage der einzelnen RF-Dubletts für alle Obertöne berechnen kann. Außerdem ist es möglich, diese RF-Dubletts auf einem an den Rechner angeschlossenen Zeichengerät (Plotter) auszugeben. Die Intensitäten konnten dabei wahlweise nach dem Verfahren von HUTCHISSON oder von ZARE bestimmt werden. Durch Vergleich des auf diese Weise simulierten Spektrums mit dem gemessenen konnte die Richtigkeit der getroffenen Zuordnungen überprüft werden. Die Simulation ist unentbehrlich in Fällen, wo die einzelnen Dubletts eines Obertons nicht mehr aufgelöst werden können, wie z.B. im Falle der mit dem Rubinlaser erregten RF des Brommoleküls (s. Fig. 41).

In Kap. 5 werden die Messungen am Jodmolekül besprochen und mit den Rechenergebnissen verglichen:

1. Bei Erregung mit dem He-Ne-Laser wurden zwei Dublettserien gefunden. FPI-Messungen ergaben eine genaue Zuordnung für die Rotationsquantenzahl $J' = 32$ (Erregung im P-Zweig). Die Simulation brachte eine Bestätigung für die Zuordnung der Schwingungsquantenzahlen v' und v'' durch Übereinstimmung mit dem Intensitätsgang des gemessenen Spektrums.
2. Bei Erregung mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser mußten 5 Übergänge zur Erklärung der Spektren herangezogen werden. Dabei konnte ein 'Springen' zwischen 2 Über-

gängen (c und d) bei Änderung der Betriebsbedingungen des Lasers beobachtet werden. FPI-Messungen ermöglichten die genaue Zuordnung von J' für einige Übergänge.

3. Bei Erregung mit der Linie 5145 Å des Argon-Ionen-Lasers ergaben sich 2 Dubletts. Die Zuordnungen für J' konnten durch FPI-Messungen gegenüber /65/ verbessert werden. Aus der mit dem FPI gemessenen Aufspaltung der den beiden Dubletts gemeinsamen Linie ergab sich die Notwendigkeit einer Korrektur der Molekülkonstanten α' und β_i'' .

Da die beiden angeregten Niveaus die Rotationsquantenzahlen $J' = 16$ haben, wird das Rotationsniveau $J' = 14$ durch Stöße mit der Auswahlregel $\Delta J = \pm 2$ /77/ besonders stark angeregt, so daß es einen auffälligen Beitrag zum RF-Spektrum liefert.

4. Bei Erregung mit der Linie 5017 Å des Argon-Ionen-Lasers wurden ein starkes und zwei schwache Dubletts gefunden. FPI-Messungen ergaben für das stärkere Dublett eindeutig $J' = 27$ und Erregung im P-Zweig.
5. Die mit dem Kr^+ -Laser (5682 Å) erregten RF-Spektren des Jodmoleküls wurden simuliert und mit den von K. SAKURAI und H.P. BROIDA /61/ gemessenen verglichen. Dabei konnten die Zuordnungen verbessert werden. Für Serie a war zur Erklärung des Intensitätsganges eine gemischte Zuordnung nötig.

Am Brommolekül (Kap. 6) interessierte vor allem der Fall der Erregung mit dem quasikontinuierlichen Rubinlaser, weil hier nach KIEFER /34/ RF und Resonanzramaneffekt gleichzeitig zu beobachten sind. Die RF-Spektren wurden unter günstigeren Bedingungen als in /34/ gemessen. Es gelang auch, das gemessene Spektrum zu simulieren. Durch Depolarisationsgradmessungen konnte gezeigt werden, daß nur der Stokes'sche und der AS-Grundton Ramanstreulicht enthalten. Das Auftreten von Obertönen /34/ konnte nicht bestätigt werden.

Literatur:

- /1/ K. ALTMANN, G. STREY, Z. Naturforsch. 27a, 56. (1972)
- /2/ H. AMMANN, Diplomarbeit, München 1970
- /3/ J. BEHRINGER, Z. Elektrochemie 62, 906 (1958)
- /4/ J. BEHRINGER, ⁱⁿ Szymanski: Raman Effect Theory and Practice, S. 268 - 322, Plenum Press 1967
- /5/ J. BEHRINGER, Z. Physik, 229, 209 (1969)
- /6/ K. BEIER, Diplomarbeit, München 1971
- /7/ J. BRANDMÜLLER, H. MOSER: Einführung in die Raman-spektroskopie, Steinkopff, Darmstadt 1962
- /8/ W.G. BROWN, Phys. Rev. 38, 710 (1931)
- /9/ W.G. BROWN, Z. Phys. 82, 768 (1933)
- /10/ H. BUYKEN, K. KLAUSS, H. MOSER, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 71, 578 (1967)
- /11/ M.A.A. CLYNE, J.A. COXON, J. Mol. Spectry. 23, 258 (1967)
- /12/ CODERG-Laser-Raman-Spektrometer PH 1, in T.R. GILSON, P.J. HENDRA, Laser Raman Spectroscopy, Wiley Interscience, London 1970, Seite 39
- /13/ J.W. COOLEY, Math. Computation 15, 363 (1961)
- /14/ J.A. COXON, J. Mol. Spectry 37, 39 (1971)
- /15/ G.E. DELVIN, J. McKENNA, A.D. MAY, A.L. SCHAWLOW, Appl. Opt. 1, 11 (1962)
- /16/ W. DEMTROEDER, M. McCLINTOCK, R.N. ZARE, J. Chem. Phys. 51, 5495 (1969)
- /17/ S. EZEKIEL, R. WEISS, Phys. Rev. Letters 20, 91 (1968)
- /18/ W. FINKELNBURG, Einführung in die Atomphysik, Springer-Verlag, Berlin 1956
- /19/ J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. 21, 536 (1925)
- /20/ J. FRANCK, R.W. WOOD, Phil. Mag. 21, 314 (1911)
- /21/ W.R. FREDRICKSON, C.R. STANNARD, Phys. Rev. 44, 632 (1939)

- /22/ HANDBOOK of Chemistry and Physics, 48th Edition,
Cleveland, Ohio
- /23/ Th. HALLDORSSON, Diplomarbeit, München 1970
- /24/ Th. HALLDORSSON, E. MENKE, Z. Naturforsch. 25, 1356
(1970)
- /25/ G.R. HANES, C.E. DAHLSTROM, Appl. Ph. Lett. 14,
362 (1969)
- /26/ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure,
Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules, D. van No-
strand, Princeton 1950
- /27/ W. HOLZER, W.F. MURPHY, H.J. BERNSTEIN, J. Chem. Phys.
52, 399 (1970)
- /28/ J.A. HORSLEY, R.F. BARROW, Trans. Farad. Soc. 63, 32
(1967)
- /29/ E. HUTCHISSON, Phys. Rev. 36, 410 (1930)
- /30/ E. HUTCHISSON, Phys. Rev. 37, 45 (1931)
- /31/ B. KELLERER, Diplomarbeit, München 1970
- /32/ W. KIEFER, H.W. SCHRÖTTER, Z. angew. Physik 25, 236
(1968)
- /33/ W. KIEFER, H.W. SCHRÖTTER, J. Chem. Phys. 53, 1612 (1970)
- /34/ W. KIEFER, Dissertation, Universität München 1970
- /35/ O. KLEIN, Z. Physik 76, 226 (1932)
- /36/ M. KROLL, D. SWANSON, Chem. Phys. Lett. 9, 115 (1971)
- /37/ R.B. KURZEL, J.I. STEINFELD, J. Chem. Phys. 53, 3293
(1970)
- /38/ R.J. LE ROY, J. Chem. Phys. 52, 2683 (1970)
- /39/ M.D. LEVENSON, A.L. SCHAWLOW, Phys. Rev. A6, 10 (1972)
- /40/ F.W. LOOMIS, Phys. Rev. 29, 112 (1927)
- /41/ F.W. LOOMIS, Phys. Rev. 38, 1074 (1931)
- /42/ K. LORENZ, Die Gestaltwahrnehmung als Quelle wissen-
schaftlicher Erkenntnis, Darmstadt 1964

- /43/ C. MANNEBACK, *Physica* 17, 1001 (1951)
- /44/ A.W. MANTZ, J.K.G. WATSON, K.N. RAO, D.L. ALBRITTON,
A.L. SCHMELTEKOPF, R.N. ZARE, *J. Mol. Spectry* 39,
180 (1971)
- /45/ R. MECKE, *Ann. Phys.* 71, 104 (1923)
- /46/ E. MENKE, *Z. Naturforsch.* 25a, 442 (1970)
- /47/ R.S. MULLIKEN, *Phys. Rev.* 36, 699 (1930)
- /48/ O. OLDENBERG, *Z. Phys.* 56, 563 (1929)
- /49/ M.E. PILLOW, *Proc. Soc. London* 62A, 237 (1949)
- /50/ P. PRINGSHEIM, *Fluoreszenz und Phosphoreszenz im
Lichte der neueren Atomtheorie*, Springer Verlag,
Berlin 1921
- /51/ D.H. RANK, *J. Opt. Soc. London* 36, 239 (1946)
- /52/ D.H. RANK, W.M. BALDWIN, *J. Chem. Phys.* 19, 1810 (1951)
- /53/ D.H. RANK, B.S. RAO, *J. Mol. Spectry.* 13, 34 (1964)
- /54/ A.L.G. REES, *Proc. Phys. Soc. London* A59, 998 (1942)
- /55/ D. RÖSS, *Electronics* 38, 17 (1965)
- /56/ D. RÖSS, G. ZEIDLER, *Electronics* 39, 115 (1966)
- /57/ D. RÖSS, G. ZEIDLER, *Z. Naturforsch.* 22a, 1398 (1967)
- /58/ A. RUOFF, *Mol. Phys.* 19, 29 (1970)
- /59/ R. RYDBERG, *Z. Physik* 73, 376 (1931)
- /60/ K. SAKURAI, H.P. BROIDA, *J. Chem. Phys.* 50, 557 (1969)
- /61/ K. SAKURAI, H.P. BROIDA, *J. Chem. Phys.* 53, 1615 (1970)
- /62/ H.W. SCHRÖTTER, *Raman Spectroscopy with Laser Ex-
citation*, in: H.A. Szymanski, *Raman Spectroscopy*,
Vol. II, Plenum Press, New York 1970, Seite 86
- /63/ J.I. STEINFELD, W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.* 42, 3475
(1965)
- /64/ J.I. STEINFELD, *J. de Chim. Physique* 64, 17 (1967)
- /65/ J.I. STEINFELD, J.D. CAMPBELL, N.A. WEISS, *J. Mol.
Spectry.* 29, 204 (1969)

- /66/ J.I. STEINFELD, A.N. SCHWEID, J. Chem. Phys. 53, 3304 (1970)
- /67/ G. STREY, Spectrochim. Acta 25A, 163 (1969)
- /68/ W.J. TANGO, J.K. LINK, R.N. ZARE, J. Chem. Phys. 49, 4264 (1968)
- /69/ J.A. TOPP, H.W. SCHRÖTTER, H. HACKER, J. BRANDMÜLLER, Rev. Sci. Instr. 40, 1164 (1969)
- /70/ J.A. TOPP, Diplomarbeit, München 1969
- /71/ H.C. UREY, Phys. Rev. 38, 1074 (1931)
- /72/ R. VELASCO, Opt. Pura Y Aplicada 2, 63 (1969)
- /73/ R. VELASCO, Ch. OTTINGER, R.N. ZARE, J. Chem. Phys. 55, 5522 (1969)
- /74/ R.D. VERMA, J. Chem. Phys. 32, 738 (1960)
- /75/ E. WIEDEMANN, G.C. SCHMIDT, Ann. Phys. 57, 447 (1896)
- /76/ R.W. WOOD, Phil. Mag. 12, 499 (1906)
- /77/ R.W. WOOD, F. LOOMIS, Phil. Mag. 6, 231 (1928)
- /78/ K.K. YEE, G.J. MILLER, J.C.S. Chem. Comm. 1054 (1972)
- /79/ R.N. ZARE Univ. of Calif. Rad. Lab. Report, UCRL - 10706 (1962)
- /80/ R.N. ZARE, Univ. of Calif. Rad. Lab. Report, UCRL - 10881 (1969)
- /81/ R.N. ZARE, Univ. of Calif. Rad. Lab. Report, UCRL - 10925 (1963)
- /82/ R.N. ZARE, J. Chem. Phys. 40, 1934 (1964)

Herrn H. Moser danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein beständiges Interesse an ihrem Fortgang, Herrn J. Brandmüller für die Aufnahme in sein Institut und für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

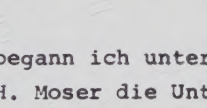
Ferner danke ich den Herren J. Behringer, H.W. Schrötter, G. Strey, W. Kiefer, Th. Halldorsson, K. Klaus und W. Schmid für zahlreiche helfende und ermutigende Gespräche.

Den Herren der Werkstatt sei für die Lösung mechanischer Probleme und Herrn Glasbläsermeister J. Rötzer für die Herstellung der Küvetten und die Destillation des Jod und Brom gedankt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung, sowie der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Benutzung der Rechenmaschine TR 440 des Leibnitz-Rechenzentrums.

Lebenslauf

Am 23. März 1940 wurde ich als Sohn des Privatdozenten Dr. Wilhelm Menke und seiner Ehefrau Dr. Gertrude Menke, geb. Scheibmayr, in Berlin-Wilmersdorf geboren. Nach unserer Rückkehr aus der UdSSR im Jahre 1955, wo mein Vater seit Kriegsende als Wissenschaftler zivilinterniert war, besuchte ich das Städtische Gymnasium in Bergisch Gladbach, wo ich im März 1960 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1960 begann ich an der Universität zu Köln das Physikstudium, das ich im Wintersemester 1963/64 an der Technischen Hochschule in Stuttgart fortsetzte und im Februar 1967 mit der Diplomprüfung abschloß. Die experimentelle Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Pick hatte das Thema: 'Lasereffekt an F_A -Zentren in $KCl:Li$ '.


Im Wintersemester 1967/68 begann ich unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn H. Moser die Untersuchungen zur vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl J. Brandmüller der Sektion Physik.